



**Congreso Argentino de Fisicoquímica y  
Química Inorgánica - La Plata 2021**

*En memoria del Profesor*  
***Dr. Alejandro Jorge Arvia***  
*14/01/1928-22/04/2021*

## Comité Organizador

### Presidente:

- Ing. Liliana M. Gassa

### Vicepresidente:

- Dra. María Eugenia Tucceri

### Secretaria:

- Dra. María Paula Badenes

### Prosecretaria:

- Dra. Larisa Bracco

### Tesorera:

- Dra. Carolina Vericat

### Vocales:

- Dra. Carolina Lorente
- Dr. Ezequiel Wolcan
- Lic. Claudia Chacón Gil
- Lic. Valentín Villarreal
- Lic. Yoskiel Lorca
- Lic. Paolo Zucchini
- Dr. Fabricio Ragone
- Mag. Wilfred Espinosa
- Lic. Yeljair Monascal

## Comité Científico

---

### Presidente:

- Dra. Florencia Fagalde

### Delegación UNS, Bahía Blanca:

- Dr. Juan Manuel Sieben
- Dra. Graciela Pilar Zanini
- Dra. Mariana Alvarez

### Delegación CONEA, CAC – Buenos Aires:

- Dra. Verónica Lombardo
- Dr. Nahuel Montesinos

### Delegación UNC, Córdoba:

- Dra. Belén Blanco
- Dr. Sergio Dassie
- Dr. Gustavo Pino

### Delegación UNNE, Corrientes:

- Dra. Maria Fernanda Zalazar
- Dr. Emilio Luis Angelina (UNNE)

### Delegación UNLP, La Plata:

- Dra. Andrea Lorena Picone
- Dra. Rosana Romano
- Dra. Melina Cozzarin
- Dr. Gustavo Ruiz

### Delegación UNRC, Rio IV:

- Dr. Walter A. Massad
- Dr. Mariano Correa
- Dr. Rodrigo Palacios

### Delegación UNR, Rosario, Santa Fé:

- Dr. Sebastián Bellú
- Dr. Juan Carlos Gonzalez

### Delegación Santa Fé

- Dra. Claudia Neyertz

### Delegación UNSL, San Luis:

- Dr. Germán Gómez
- Dra. Griselda Narda

### Delegación UNSE, Santiago del Estero:

- Dra. Ana Ledesma
- Dra. Valentina Rey

### Delegación Tucumán:

- Dra. Aída Ben Altabef
- Dr. Mauricio Cattaneo



# CONFERENCIAS PLENARIAS



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Molecular (Photo)Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> with 2, 4, 6 and 8 Electrons with Fe and Co Complexes. From Mechanistic Studies to Hybrid Systems and Devices.

Marc Robert

Université de Paris, Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire  
CNRS, F-75013 Paris, France  
robert@u-paris.fr



Reduction of carbon dioxide has as main objective the production of useful organic compounds and fuels - *renewable fuels* - in which solar energy would be stored. Molecular catalysts can be employed to reach this goal, either in electrochemical or photochemical contexts. They may in particular provide excellent selectivity thanks to easy tuning of the electronic properties at the metal and of the ligand second and third coordination sphere. Recently it has been shown that such molecular catalysts may also be tuned for generating highly reduced products such as methanol and methane, leading to new exciting advancements.

Hybridization of these catalysts with conductive or semi-conductive materials may lead to enhance stability and new catalytic properties, as well as inclusion of molecular catalysts in devices for applications. This approach bridges between homogeneous and heterogeneous, and it raises new fundamental questions that may further lead to breakthrough in CO<sub>2</sub> reduction chemistry.

Our recent results in these various areas will be discussed.

1. E. Boutin, M. Robert, *Trends in Chemistry*, **2021**, in press.
2. P. B. Pati, E. Boutin, R. Wang, S. Diring, S. Jobic, N. Barreau, F. Odobel, M. Robert, *Nat. Commun.* **2020**, 11:3499.
3. B. Ma, G. Chen, C. Fave, L. Chen, R. Kuriki, K. Maeda, O. Ishitani, T-C. Lau, J. Bonin, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 6188-6195
4. S. Ren, D. Joulie, D. Salvatore, K. Torbensen, M. Wang, M. Robert, C. Berlinguette, *Science* **2019**, 365, 367-369.
5. E. Boutin, M. Wang, J. C. Lin, M. Mesnage, D. Mendoza, B. Lassalle-Kaiser, C. Hahn, T. F. Jaramillo, M. Robert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 16172-16176.
6. Z. Guo, C. Cometto, G. Chen, L. Chen, B. Ma, H. Fan, T. Groizard, W-L. Man, S-M. Yiu, K-C. Lau, T-C. Lau, M. Robert, *Nat. Catal.* **2019**, 2, 801-808.
- 7- H. Rao, L. Schmidt, J. Bonin, M. Robert, *Nature* **2017**, 548, 74-77.
- 8- I. Azcarate, C. Costentin, M. Robert, J-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 16639-16644.
- 9- C. Costentin, S. Drouet, M. Robert, J-M. Savéant, *Science* **2012**, 338, 90-94.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### A SEARCH FOR NEW PHOTOPHYSICS AND PHOTOCHEMISTRY WITH METAL COMPLEXES

Oliver S. Wenger (@WengerOliver)

Department of Chemistry, University of Basel, Switzerland  
oliver.wenger@unibas.ch

Ruthenium(II) polypyridine complexes are widely known class of luminophores with diverse applications ranging from lighting and solar energy conversion to phototherapy and synthetic photochemistry. The low-spin  $4d^6$  valence electron configuration of  $Ru^{II}$  combined with energetically low-lying  $\pi$ -antibonding orbitals on the polypyridine ligands are the key to the favorable photophysical and photochemical properties of this compound class.  $Mo^0$  is isoelectronic to  $Ru^{II}$  and can be stabilized by diisocyanide chelate ligands,<sup>1,2</sup> resulting in complexes that exhibit similar metal-to-ligand charge transfer (MLCT) luminescence and photo-reactivity.<sup>3,4</sup> The photophysical properties and photochemical applications of new  $Mo^0$  and  $Cr^0$  diisocyanide complexes will be discussed against the background of related research on photoactive  $Fe^{II}$  complexes.<sup>5,6</sup>

#### **Referencias Bibliográficas**

- 1) Nagoshi, K., Yamashita, S., Yagi, M., Kaneko, M., *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1999**, 144, 71-76.
- 2) Sens, C., Romero, I., Rodríguez, M., Llobet, A., Parella, T., Benet-Buchholz, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7798-7799.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SPECIATION CHEMISTRY IS KEY FOR BIOLOGICAL ACTIVITIES OF POLYOXOVANADATES AND COORDINATION COMPLEXES

Debbie C. Crans

Colorado State University, Fort Collins, Colorado, USA. Email:  
Debbie.Crans@Colostate.EDU

A number of different vanadium coordination complexes have been reported with anti-diabetic, anti-cancer and other biological properties (1,2). These properties are often linked to the effects of protein phosphatases (1). A hydrophobic non-innocent substituted catecholate Schiff base vanadium complex has recently been reported to have anti-cancer properties exceeding that of cisplatin in resistant cell lines (3). Its desirable properties arise from the combination of high reactivity, hydrophobicity, and stability (3,4) make the compounds it well suited for intratumoral injections regardless of their limited lifespan in a biological system. Recently, we found that larger vanadium compounds, polyoxovanadates, have desirable biological affects, initiating cell signaling in mammalian cells (5) and also inhibiting bacterial growth (6). A limited number of studies have been done, wherein some of the compounds show surprisingly low toxicity (7). The activity of these compounds is sensitive to the speciation chemistry that takes place in cell media or after the administration of the compounds and should be considered before the biological activity can be attributed.

#### References:

- (1) "Antidiabetic, chemical and physical properties of organic vanadates as presumed transition state inhibitors for phosphatases" D. C. Crans, *J. Org. Chem.* 2015, 80 (24), 11899-11915.
- (2) "Health Benefits of Vanadium and Its Potential as an Anticancer Agent" D. C. Crans, L. Yang, A. Haase and X. Yang *Met. Ions Life Sci.* 2018, 18, 251-279.
- (3) "A Short-Lived but Highly Cytotoxic Vanadium(V) Complex as a Promising Drug Candidate for Brain Cancer Treatment by Intratumoral Injections" A. Levina, A. Pires Vieira, A. Wijetunga, R. Kaur, J. T. Koehn, D. C. Crans and P. A. Lay *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 15834-15838
- (4) "Hydrophobicity Enhances Membrane Affinity and Anti-Cancer Effects of Schiff Base Vanadium(V) Catecholate Complexes" D. C. Crans, J. T. Koehn, S. M. Petry, C. M. Glover, A. Wijetunga, R. Kaur, A. Levina, and P. A. Lay *Dalton Transactions*, 2019, 48, 6383-6395
- (5) "Polyoxometalates Function as Indirect Activators of a G Protein-Coupled Receptor" D. Althumairy, K. Postal, B. G. Barisas, G. G. Nunes, D. A. Roess, and D. C. Crans *Metallomics*, 2020, 12, 1044-1061
- (6) "Substituted decavanadates inhibit the growth of *Mycobacterium Smegmatis*" K. Kostenkova, Z. Arhouma, K. Postal, A. Rajan, U. Kortz, G. G. Nunes, D. C. Crans, D. C. Crans *J. Inorg. Biochem.* 2020, 217, 111356.
- (7) "Acute toxicity evaluation of non-innocent oxidovanadium(v) Schiff base complex" L. M. A. de Lima, H. Murakami, D. J. Gaebler, W. E. Silva, M. F. Belian, E. C. Lira and D. C. Crans, *Inorganics*, under revision.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### **Plataforma Tecnológica para el desarrollo de BioAgroinsumos**

Vera Alvarez

Subsecretaria de Vinculación y Transferencia Tecnológica – UNMdP -Vice Directora  
INTEMA (CONICET-UNMdP) - Colón 10850 (7600) Mar del Plata -Tel: 0223 6260627 /  
6260600 int. 1440  
[alvarezvera@gmail.com](mailto:alvarezvera@gmail.com)

La intensificación en la utilización de agroquímicos en la industria agrícola ha generado múltiples impactos en la salud de los ecosistemas y de la población a nivel mundial. Por tal motivo, uno de los principales retos del siglo XXI en el sector agrícola, es disponer de agroinsumos que sean biodegradables, funcionalmente efectivos e inocuos para la salud humana y el ambiente. Esta situación, está reorientando los objetivos y misiones de las empresas de agroquímicos, las que están valorizando sustitutos de los agroinsumos tradicionales, entre los cuales, los bioestimulantes y productos de protección vegetal forman parte del corazón de las tecnologías innovadoras tendientes a garantizar la inocuidad de los productos.

El mercado global de bioestimulantes agrícolas, viene creciendo de manera sostenida a nivel global, tanto en ventas como en el desarrollo de nuevos productos.

Tomando esta oportunidad, el proyecto UBIBIO tiene por objetivo consolidar una Plataforma Científico - Tecnológica para dar respuesta a la necesidad de insumos innovadores y biocompatibles en el mercado agrícola, como también a las exigencias de productividad sustentable y de mayor eficiencia operativa y productiva. El proyecto apunta al desarrollo de biocompuestos encapsulados y sustentables basados en tecnologías disruptivas para la formulación de nuevos agroinsumos, los que se enmarcan dentro del modelo de la *Economía Circular*. La innovación consiste en el desarrollo de PRODUCTOS DE PROTECCIÓN VEGETAL Y BIOESTIMULANTES AGRICOLAS.

Las experiencias obtenidas a escalas de laboratorio y piloto arrojan resultados preliminares promisorios para su aplicación en invernáculos o campo. Es importante mencionar que actualmente, si bien existen compuestos con propiedades semejantes, no se encuentran otros desarrollos patentados con las mismas características que los productos aquí propuestos. Además, a diferencia de muchos productos del mercado, la tecnología que se propone garantiza que en un mismo compuesto encapsulado o microparticulado se reúnan las propiedades de alta eficiencia biológica, biocompatibilidad y mayor inocuidad.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SPATIAL AND TEMPORAL CRYO-TEM AND CRYO-ELECTRON TOMOGRAPHY OF MOLECULAR ASSEMBLIES AND SOFT NANOPARTICLES

Dganit Danino

CryoEM Laboratory of Soft Matter, *Biotechnology and Food Engineering*,  
*Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, 32000, Israel.* [CryoEM@Technion.ac.il](mailto:CryoEM@Technion.ac.il)  
dganitd@bfe.technion.ac.il

For nearly 30 years direct-imaging Cryo-TEM has made unique contributions to unfolding mysteries in colloid science and exposing primary hidden details. The technique uncovers the global supramolecular structure and local aggregate-specific details, at their hydrated state and at nanometer resolution. Information on the morphology, size and coexistence of structures is provided directly and with no further manipulation of the data. These and significant improvements in instrumentation and software placed the method as a central characterization tool in colloid, material, bio- and nano-related technologies in both academia and industry. An innovative extension to acquire 3D structural information and resolve the spatial organization of structures is cryo-electron tomography (Cryo-ET). However, this methodology that in life science is becoming a widespread technique, is still an almost unexploited in colloid science.

Our lab applies, develops and educates Cryo-EM methodologies for more than 25 years, and we invested much effort in the last 2 years in advancing Cryo-ET to make it also powerful in the field of complex fluids, where questions on morphologies and distribution of nanoparticles in the bulk are of interest. In this talk, the principles of Cryo-EM and Cryo-ET will be described [1, 2], along with examples from our own work. Examples will include analysis of micellar systems [3] in 2D and 3D, time-resolution investigations e.g., of 1D ribbons and nanotubes [4], and studies on new colloidal delivery systems e.g., to treat the Fabry disease [5] and an innovative mRNA anti Covid-19 vaccine [6].

#### References:

[1] Danino, *Curr Opin Colloid In.* (2012) 17(6), 316–329; [2] Danino and Egelman, *Curr Opin Colloid In* (2018) 34, 100-113; [3] Danino et al., *J Phys Chem Lett* (2016) 7, 1434–1439; [4] Zhang et al., *Nat Comm* 10 (1), 1-7 (2019); [5] Tomsen-Melero et al., *ACS Applied Mater Inter* (accepted); [6] Elia et al., (in review).



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### **Espectroscopía Raman Intensificada por nanoestructuras y sus aplicaciones en detección molecular, bioanálisis y Patrimonio Cultural**

*Santiago Sanchez-Cortes*

*Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC, Serrano 121, 28006-Madrid. España.  
s.sanchez.cortes@csic.es*

La espectroscopía Raman basada en efectos plasmónicos o SERS en nanoestructuras se basa en la localización de la luz en la nanoescala que se produce en los materiales plasmónicos. Este efecto permite un aumento de la sensibilidad del efecto Raman que permite el diseño de sensores ópticos para la detección molecular. El aumento de la sensibilidad es tan significativo que incluso se puede llegar a la detección de una sola molécula. Esto solo se puede lograr mediante el uso de espectroscopía en la nanoescala. El alto potencial de detección de esta técnica se basa en la enorme mejora del campo que se produce en las nanoestructuras plasmónicas altamente activas como consecuencia de la resonancia de plasmón de superficie localizada (LSPR). En este trabajo se presenta el desarrollo de dispositivos funcionales nanoestructurados para la obtención de plataformas sensibles y selectivas, con aplicaciones en detección molecular, biodiagnóstico y Patrimonio Cultural. Los efectos plasmónicos están altamente activados en sustratos de nanoestructuras que tienen una morfología específica o en espacios entre partículas. La nanofabricación de nanopartículas metálicas con morfología especial, como nanoprismas o nanoestrellas se describe en este trabajo en detalle para las aplicaciones especificadas. La funcionalización con moléculas bifuncionales da lugar a espacios entre nanopartículas altamente activas que pueden emplearse en la detección molecular de contaminantes. Otra aplicación importante de estas plataformas nanoestructuradas es la funcionalización con moléculas biológicas para aplicaciones bioanalíticas y la detección de colorantes y biomoléculas de interés en el campo del Patrimonio Cultural.



# CONFERENCIAS SEMIPLLENARIAS



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### **Piedra, papel, tijera: Combinando materiales y procesos para mejorar las propiedades superficiales y desarrollar sistemas analíticos**

Carlos D. Garcia

*Department of Chemistry, Clemson University, 211 S. Palmetto Blvd, Hunter Rm. 235, Clemson, SC 29634*

[cdgarci@clemson.edu](mailto:cdgarci@clemson.edu)

La celulosa es uno de los materiales orgánicos más abundantes del planeta y es el constituyente principal de las fibras vegetales. Sus características hidrofílicas, reactividad química, funcionalidad superficial y resistencia mecánica la han convertido en uno de los sustratos más versátiles para el desarrollo de procesos analíticos.<sup>1</sup> Entre otras modificaciones implementadas para mejorar sus propiedades reactivas y superficiales, nuestro laboratorio se ha enfocado en el tratamiento térmico de la celulosa, tanto a bajas como a altas temperaturas.<sup>2</sup> En este caso, el proceso puede conducir a la carbonización y, posteriormente, a la formación de estructuras grafiticas con propiedades superficiales y electroquímicas significativamente distintas. En esta conferencia se discutirán algunas de las aplicaciones de materiales que resultan del tratamiento térmico del papel (realizado con un láser de CO<sub>2</sub>) para ilustrar la versatilidad del proceso.<sup>3</sup> A continuación, se presentará la aplicación de un proceso más agresivo, que conduce a la formación de estructuras hidrofóbicas<sup>4</sup> y electroquímicamente activas.<sup>5,6</sup> Aprovechando la afinidad inherente de las proteínas por las superficies hidrofóbicas, el material se utilizó para facilitar el análisis de muestras que contienen proteínas mediante electroforesis capilar. El material conserva suficiente flexibilidad para que pueda colocarse directamente en los viales de muestra y tiene la capacidad suficiente para capturar más del 75% de las proteínas de la muestra (dilución al 1% de 1 ml de suero).<sup>7</sup>

#### References

- 1) Mora, M. F.; Garcia, C. D.; Schaumburg, F.; Kler, P. A.; Berli, C. L. A.; Hashimoto, M.; Carrilho, E., *Analytical Chemistry* 2019, 91 (13), 8298-8303.
- 2) Benavidez, T. E.; Martinez-Duarte, R.; Garcia, C. D., *Analytical Methods* 2016, 8 (21), 4163-4176.
- 3) Reynolds, M.; Duarte, L. M.; Coltro, W. K. T.; Silva, M. F.; Gomez, F. J. V.; Garcia, C. D., *Microchemical Journal* 2020, 157, 105067.
- 4) Lagasse, B. A.; McCann, L.; Kidwell, T.; Blais, M. S.; Garcia, C. D., *ACS Omega* 2020, 5 (32), 20051-20061.
- 5) Giuliani, J. G.; Benavidez, T. E.; Duran, G. M.; Vinogradova, E.; Rios, A.; Garcia, C. D., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2016, 765, 8-15.
- 6) Gomez, F. J. V.; Chumanov, G.; Silva, M. F.; Garcia, C. D., *RSC Advances* 2019, 9 (58), 33657-33663.
- 7) Reed, P. A.; Cardoso, R. M.; Muñoz, R. A. A.; Garcia, C. D., *Analytica Chimica Acta* 2020, 1110, 90-97.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANIÓN PERSULFATO: UTILIZACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES.

Rosso Janina Alejandra

Instituto de Investigaciones Fisisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),  
UNLP-CONICET, La Plata, Argentina.  
janina@inifta.unlp.edu.ar

Las tecnologías basadas en el uso de persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ) son herramientas muy potentes para el tratamiento de contaminantes gracias a que su activación permite la formación de radicales sulfato ( $SO_4^{\cdot-}$ ) y otros intermediarios reactivos. En particular, el  $SO_4^{\cdot-}$  es un oxidante fuerte, y reacciona rápidamente con una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Para la activación del  $S_2O_8^{2-}$  se utilizan distintos agentes, como luz UV, calor y/o la incorporación de metales de transición (hierro, plata, cobre, etc.). Esta característica le confiere versatilidad para el diseño de distintas estrategias de tratamiento de residuos contaminados de diferentes orígenes y en diferentes matrices.

En esta charla se presentarán algunos ejemplos de la potencialidad de la utilización de persulfato:

- Activación con luz UV para la degradación de compuestos derivados de imidazolina (nafazolina, tetrahidrozolina, oximetazolina, xilometazolina), fármacos considerados como contaminantes emergentes.
- Activación térmica en solución acuosa para la degradación de fenol y de los herbicidas clomazone, paraquat y glifosato.
- Utilización del persulfato para generar otras especies reactivas. Por ejemplo, la formación de los radicales  $CO_2^{\cdot-}$  que son especies con potencial reductor o de los radicales  $Cl^{\cdot}/Cl_2^{\cdot-}$ .
- Combinación con fotocatalizadores heterogéneos basados en  $TiO_2$ , utilizando luz UV y radiación solar, para degradación de fenol como contaminante modelo.
- Tratamiento de suelos contaminados con hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH).
- Combinación de oxidación química y biorremediación para el tratamiento de suelos contaminados con PAH.
- Tratamiento residuos oleosos generados por la industria petroquímica.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Simulaciones Computacionales en Astroquímica: Estructura y Reactividad de Moléculas Interestelares

Carmen Barrientos

*Departamento de Química Física y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 47011 Valladolid, Spain*

[carmen.barrientos@uva.es](mailto:carmen.barrientos@uva.es)

La Química Computacional se ha convertido en una herramienta muy útil para abordar de una manera global y racional los diferentes problemas químicos (y fisicoquímicos especialmente). Uno de los campos en que resulta más apropiada la aplicación de los métodos teóricos es la Química Interestelar o Astroquímica. Las condiciones generales del medio interestelar (ISM), de bajas presiones y temperaturas, hacen que en este tipo de química las interacciones con el entorno sean prácticamente inexistentes. Además, debido a las condiciones del ISM, pueden existir durante largos períodos de tiempo moléculas altamente reactivas, y al ser muy difícil la experimentación muchas sustancias allí presentes no se han podido aislar en el laboratorio. Por todo ello, el campo de la Química Interestelar constituye un medio ideal para la aplicación de los métodos teóricos, y además resulta muy útil cuando la experimentación no es posible.

El número de moléculas identificadas en el espacio, tanto en las nubes interestelares como en las capas circunestelares, aumenta de forma continua debido al uso de telescopios cada vez más potentes. Entre las moléculas detectadas, presentan un interés especial las que contienen hidrógeno, carbono, oxígeno y nitrógeno que se consideran precursoras de biomoléculas. En particular, la búsqueda de aminoácidos y sus precursores en el medio interestelar es uno de los retos más desafiantes de la Astroquímica. A pesar de varias búsquedas radioastronómicas, no ha sido posible una identificación concluyente del aminoácido más sencillo, la glicina. Sin embargo, la reciente detección en el espacio de moléculas relacionadas como el amino acetonitrilo ha impulsado la búsqueda de glicina interestelar.

En la presente charla nos centraremos en el estudio de la estructura y síntesis de moléculas de relevancia interestelar, dedicando especial atención a la estructura y síntesis de moléculas prebióticas.

P. Redondo, A. Largo, C. Barrientos, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2018, 478, 3042–3048.

P. Redondo, C. Barrientos, A. Largo, *Astrophys. J.* 2019, 871:180.

M. Sanz-Novo, A. Largo, P. Redondo, C. Barrientos, *ACS Earth and Space Chemistry*, 2019, 3, 1170-1181

P. Redondo, A. Largo, C. Barrientos, *Astrophys. J.* 2020, 899:135.

P. Redondo, M. Sanz-Novo, A. Largo, C. Barrientos, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2020, 492, 1827–1833

M. Sanz-Novo, I. León, J. L. Alonso, A. Largo, C. Barrientos *Astron. Astrophys.* 2020, 644, A3, 1-10

Proyecto, con referencia VA244P20, cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional y la Conserjería de Educación de la Junta de Castilla y León de España.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Separación de fases en sistemas alimentarios acuosos proteína – polisacárido

Valeria Boeris

Universidad Nacional de Rosario, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas,  
Argentina  
[valeriaboeris@hotmail.com](mailto:valeriaboeris@hotmail.com)

Las proteínas (PA) y los polisacáridos (PS) son ingredientes frecuentemente utilizados en conjunto en la manufactura de productos alimentarios procesados. Por otra parte, muchos alimentos contienen naturalmente estos biopolímeros en forma de complejas mezclas multicomponentes, siendo difícil identificar el papel individual de cada uno de ellos en términos de sus propiedades tecnofuncionales, responsables de conferir propiedades de solvatación, estructuración (agregación, gelificación) y superficie (formación de espumas y emulsiones).

Los PS, independientemente de su concentración, poseen un rol fundamental en la textura de los alimentos ya sean como agentes espesantes o gelificantes. Particularmente los PS ionizables, además de las propiedades que poseen como hidrocoloides, presentan una mayor capacidad de interacción con otros componentes de la matriz alimentaria.

Mediante el estudio de sistemas modelo sencillos se ha encontrado que muchas de las propiedades tecnofuncionales de las mezclas acuosas PA-PS dependen del tipo de interacción que existe entre estas biomoléculas. Cuando ambas biomoléculas son incompatibles termodinámicamente las mismas tienden a separarse en dos fases, cada una de las cuales se encuentra enriquecida en uno u otro biopolímero. En estos casos las interacciones PA-PA y PS-PS se ven favorecidas por sobre las interacciones PA-PS. De esta manera, la presencia del PS posee un efecto agregante sobre la PA. Por el contrario, cuando las interacciones PA-PS se ven favorecidas por sobre las interacciones PA-PA o PS-PS se da una asociación entre ambos tipos de biomoléculas que puede dar lugar a complejos PA-PS en solución, o bien, a una red más compleja formada por varias moléculas de PA y de PS. En este caso, también puede darse lugar a la separación asociativa de fases que genera una fase rica en ambos polímeros y otra fase rica en solvente.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### TÉCNICAS ELECTROHIDRODINÁMICAS PARA LA SÍNTESIS DE BIOMATERIALES: APÓSITOS BACTERICIDAS

Irusta Silvia

Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-Universidad de Zaragoza, Zaragoza 50009, España  
sirusta@unizar.es

Durante los últimos treinta años, la nanotecnología ha sido considerada por algunos como uno de los campos más importantes de la ciencia moderna. Se ha aplicado en todas las áreas de la ciencia y la ingeniería y su importancia es muy evidente en la ingeniería médica y en el sector de los dispositivos médicos. Actualmente tiene un importante papel en diagnóstico, prevención y tratamiento de distintas enfermedades.

Las heridas, incluyendo las quirúrgicas, quemaduras, úlceras, edemas, etc., pueden sufrir infecciones bacterianas lo que dificulta la cicatrización y puede llevar a la cronificación. Los costes de las heridas crónicas infectadas representan una gran carga económica y social para los sistemas de salud y se espera que esto se agudice con el envejecimiento de la población. La utilización de apósitos cargados con sustancias bactericidas, antibióticos o antisépticos, que eliminen las bacterias patógenas y aceleren la cicatrización aportan una interesante solución al problema. El principal reto a la hora de diseñar estos apósitos es la liberación del bactericida a la concentración indicada durante el tiempo adecuado. La nanotecnología es una solución muy apropiada para resolver este reto, el diseño adecuado del material, así como la combinación de nanofibras y nanopartículas permiten controlar la liberación.

Existen diferentes técnicas para la fabricación de apósitos, sin embargo, las técnicas electrohidrodinámicas aparecen como muy atractivas por su simplicidad y flexibilidad. La versatilidad de su aplicación se ha demostrado con la producción de materiales nanoestructurados de numerosos polímeros como nylon-6, ácido poliláctico, policaprolactona, polietilenglicol, etc. La técnica consiste en la aplicación de un campo eléctrico a una solución polimérica para producir un chorro de solución que solidifica en fibras (electrohilado) o partículas (electrospray). El campo eléctrico en general no afecta a los fármacos, y el abanico de polímeros y disolventes posibles permite la encapsulación de fármacos con las más diversas propiedades físico-químicas.

La aparición de cepas bacterianas con resistencia a antibióticos es uno de los graves problemas con los que se enfrenta la medicina actualmente y se espera que este problema aumente en las próximas décadas. Esto crea la urgente necesidad de desarrollar estrategias alternativas para el tratamiento de las infecciones bacterianas. Los antimicrobianos de origen natural como los compuestos de aceites esenciales vegetales, al combinar múltiples mecanismos de acción bactericida, impiden a las bacterias desarrollar mutaciones genéticas para crear resistencias.

Apósitos obtenidos por técnicas electrohidrodinámicas cargados con aceites esenciales pueden eliminar infecciones de bacterias patógenas en heridas de manera eficaz sin presentar toxicidad contra células humanas.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

**Desarrollo de geles, films y recubrimientos poliméricos para la elaboración de materiales de protección y de inactivación del COVID-19 de distintas superficies.**

**Verónica Lasalle**

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)- CONICET,  
Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina  
[veronica.lassalle@uns.edu.ar](mailto:veronica.lassalle@uns.edu.ar)

Se disertará sobre la obtención de materiales híbridos poliméricos –inorgánicos con propiedades antivirales-desinfectantes y su implementación como estrategia para evitar/minimizar la propagación del virus de diferentes superficies.

Se trata de una propuesta interdisciplinaria que involucra las etapas de síntesis y caracterización fisicoquímica de los geles, así como ensayos de estabilidad. Posteriormente se describirán ensayos y resultados tendientes a verificar la inocuidad de los mismos mediante ensayos in vitro en líneas de cultivos celulares, y la evaluación de sus propiedades antivirales.

El tema de esta charla corresponde al proyecto de la Unidad COVID (MinCyT-ANPCyT) que fue seleccionado como IP junto otras 33 propuestas entre un total de 900 aproximadamente.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES BIOMÉDICAS DE NANO Y MACROGELES TERMOSENSIBLES

Molina Maria

Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA), Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC) - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Ruta Nacional N°36, Km 601, Río Cuarto (Córdoba) 5800, Argentina.

[mamolina7@gmail.com](mailto:mamolina7@gmail.com)

Los hidrogeles (HG) son redes entrecruzadas compuestas por cadenas poliméricas hidrofílicas o anfifílicas. Comúnmente se desarrollan como vehículos para transportar moléculas pequeñas o biomacromoléculas como proteínas o incluso ADN. En sus diferentes escalas, nano, micro y macrogeles estos materiales han demostrado ser muy versátiles para su utilización en aplicaciones biomédicas. En este trabajo se mostraran los resultados de diferentes aplicaciones de nano e HGs de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) de primera y segunda generación.

En una primera fase, se sintetizaron NGs de 1° generación basados en PNIPAM para su utilización como vehículos de drogas anticancerígenas, proteínas terapéuticas para liberación transdérmica, factores de crecimiento y antígenos vacunales. En todos los casos se demuestra que la encapsulación de los bioactivos en las matrices permite una liberación controlada del mismo en el sitio de acción. A continuación, se desarrollaron NGs de 2° generación a partir de la SIPN de los NGs. Siguiendo esta estrategia se estudiaron dos sistemas: i) PNIPAM IPN con polímeros conductores (polianilina (PANI) o polipirrol (PPy)), que generan calor al ser irradiados con luz infrarroja cercana para ser utilizados en terapia fototérmica anticancerígena y ii) PNIPAM IPN con polímeros cargados, los cuales exponen sus cargas luego del colapso provocado por temperatura. Este último sistema fue utilizado como vehículo de doxorubicina, la cual es liberada controladamente bajo un estímulo térmico. Los resultados obtenidos para este sistema demuestran que el mismo es capaz de vencer la resistencia de las células en estudios *in vivo*.

También se estudiaron macrogeles termo y fotosensibles de segunda generación basados en PNIPAM y polímeros conductores. Se desarrollaron diferentes estrategias de síntesis para obtener materiales compuestos en forma de superficies estructuradas, redes semiinterpenetradas, macrogeles con nanopartículas conductoras, etc. En todos los casos se observó que es posible producir una respuesta del material termosensible a partir de la irradiación con luz NIR. Demostrando que los nanocompuestos obtenidos son útiles como actuadores fototérmicos, pudiendo ser activados remotamente mediante la aplicación de radiación electromagnética.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Fabricación de superficies funcionales utilizando tecnologías láser

Prof. Dr. Andrés Fabián Lasagni

Institute for Manufacturing Technology, Technische Universität Dresden, George-Baehr-Str. 3c,  
01069 Dresden, Germany – e-mail: andres\_fabian.lasagni@tu-dresden.de

Superficies funcionales pueden obtenerse fabricando estructuras definidas o estocásticas con topografía en la escala micrométrica, submicrométrica y/o nanométrica. Sin embargo, estas propiedades pueden mejorarse significativamente cuando se combinan distintos tamaños de estructura como ocurre típicamente en ejemplos naturales.

En este trabajo, se informa en primer lugar sobre la fabricación de estructuras repetitivas con topografías de una y/o varias escalas en sustratos metálicos, con el fin de crear superficies multifuncionales. Dentro de este marco, se trataron aleaciones de Al y aceros (Fig. 1a-d). Las texturas superficiales obtenidas fueron capaces de influir en las propiedades de mojabilidad (hidrofilicidad/hidrofobicidad), llegando incluso a la condición de superhidrofobicidad. Esta característica es necesaria (pero no suficiente) para controlar otras propiedades, como autolimpieza y anticongelación, que también se discuten en este trabajo.<sup>1</sup>

Para la modificación superficial mediante tecnologías láser se utilizaron diferentes métodos, entre ellos la escritura láser directa (DLW), que utiliza una fuente láser infrarroja (1064 nm) que opera con pulsos de ns, así como el estructuramiento por interferencia láser directa (DLIP). La tecnología DLIP permite crear estructuras periódicas con períodos de unos pocos micrómetros, basándose en los patrones de interferencia que pueden obtenerse al superponer dos o más haces coherentes de radiación láser.<sup>2</sup>

En el caso de la DLIP, se utilizó una fuente láser IR ps-pulsada (1064 nm). Debido a la naturaleza de la interacción entre los ps-pulsos con los sustratos metálicos tratados, también se observó la formación de estructuras periódicas superficiales inducidas por láser (LIPSS) para algunos materiales, produciendo así patrones con una jerarquía de tres niveles (desde el rango de nm hasta el de  $\mu\text{m}$ ). En este trabajo también se aborda la utilización de diferentes procesos de replicación, como los métodos de estampado de placa a placa y de rollo a rollo, para transferir las características producidas en las estampas metálicas a láminas poliméricas (Fig. 1f y 1h).<sup>3</sup>

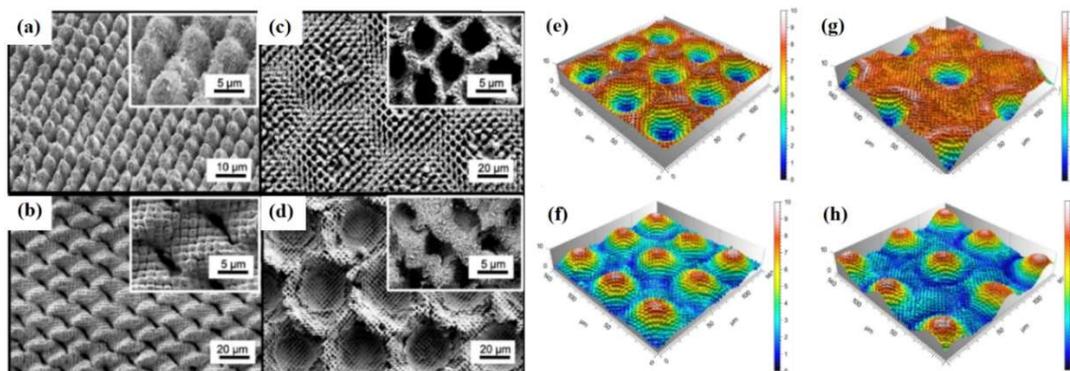


Fig. 1: (a-d) Imágenes SEM de microestructuras producidas en metales usando DLW y DLIP. (e, g) Imágenes CLM de estampas metálicas tratadas con DLW y DLIP (f, h) y respectiva impresión en PET.

Referencias: 1. Milles, S. et al. *Nanomaterials*, 11.1 (2021),135. // 2. Lasagni, A. F. *Adv. Opt. Tech.*, 6 265–275 (2017) // 3. Bouchard, F., et al. *Materials*,14.7 (2021),1756.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ADDRESSING ARRANGEMENTS OF MULTIPLE METAL CATIONS IN MOFs OF HIGHER COMPLEXITY

Felipe Gándara.

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049, Madrid, España  
gandara@icmm.csic.es

In recent years, the development of metal-organic frameworks, MOFs, that incorporate multiple metal elements within their structure has continued to receive increasing attention because the possibility to combine various metal cations results in new or enhanced properties and behaviors. However, to fully exploit a new level of complexity offered by multi-metal MOFs, it is still required to gain a higher level of control on the incorporation and disposition of the different cation combinations.

Bearing this in mind, we have studied several MOF families composed of the combination of multiple metal cations from a synthetic and structural perspective. We found that the adjustment of the initial metal combinations has a key impact on the distribution of the cations within the MOF secondary building units, which can be exploited to obtain different types of atomic arrangements and sequences. Moreover, we found that for certain metal combinations, different elements might have a prevailing effect on crystallization mechanism, which is manifested on compositional but also on morphological features of the crystals. Additionally, when using multi-metal MOFs as precursors to obtain other classes of catalytically active solids, the different types of possible initial metal arrangements are decisive in the process of programming and translating new chemical compositions.

#### Referencias

- Castillo-Blas, C.; Álvarez-Galván, C.; Puente-Orench, I.; García-Sánchez, A.; Oropeza, F. E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, Á.; de la Peña-O'Shea, V. A.; Gándara, F. Highly Efficient Multi-Metal Catalysts for Carbon Dioxide Reduction Prepared from Atomically Sequenced Metal Organic Frameworks. *Nano Res.* **2021**, 14, 458-465.
- Castillo-Blas, C.; López-Salas, N.; Gutiérrez, M. C.; Puente-Orench, I.; Gutiérrez-Puebla, E.; Ferrer, M. L.; Monge, M. Á.; Gándara, F. Encoding Metal-Cation Arrangements in Metal-Organic Frameworks for Programming the Composition of Electrocatalytically Active Multimetal Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141 (4), 1766–1774



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Dinámica de líquidos confinados en sistemas porosos. Estudios por RMN en el dominio temporal

Rodolfo H. Acosta

FAMAF-Universidad Nacional de Córdoba and IFEG-CONICET

E-mail: r.acosta@unc.edu.ar

Los materiales porosos se encuentran en una gran variedad de sistemas en la naturaleza y en aplicaciones tecnológicas. El éxito en cualquier aplicación depende del transporte molecular dentro de la matriz porosa, es por ello que el conocimiento de la dinámica de un fluido embebido en un medio poroso es de central importancia. Entre los diversos aspectos a ser tenidos en cuenta se encuentran el tamaño de poro, su interconectividad y la interacción líquido-superficie como las principales características que dominan la dinámica del fluido. La resonancia magnética nuclear en el dominio temporal (TD-RMN) es considerada a la fecha como una herramienta indispensable para el estudio de medios porosos en diversas áreas tales como el estudio de yacimientos de hidrocarburos, estudios de suelo, materiales, aplicaciones clínicas entre otros. En el estudio de la dinámica de fluidos en sistemas porosos prevalecen las mediciones del coeficiente de autodifusión y las medidas de relajación. En esta presentación se dará un resumen de las técnicas involucradas [1] y algunos ejemplos obtenidos en el grupo de RMN de Córdoba, tales como la determinación de capas de hidratación en mesoporos de matrices de  $\text{TiO}_2$  con poros del orden de 5 nm [2] y la cinética de liberación de iones litios confinados en mesoporos de  $\text{SiO}_2$  con tamaños de poro entre 3 - 30 nm [3]. Se mostrará también la determinación de coeficientes de difusión de agua adsorbida en Metalic Organic Frameworks (MOFs) funcionalizados con polímeros, como indicador del balance hidrofílico-hidrofóbico de materiales híbridos [4].

1. Linck, L. G. *et al.* Limits imposed by liquid/surface interactions in the determination of tortuosity in mesopores. *Microporous Mesoporous Mater.* **305**, 110351 (2020).
2. Velasco, M. I. *et al.* Water Confined in Mesoporous  $\text{TiO}_2$  Aerosols: Insights from NMR Experiments and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. C* **121**, 7533–7541 (2017).
3. Martínez Casillas, D. C. *et al.* Diffusion of Water and Electrolytes in Mesoporous Silica with a Wide Range of Pore Sizes. *J. Phys. Chem. C* **122**, 3638–3647 (2018).
4. Velasco, M. I., Acosta, R. H., Marmisollé, W. A., Azzaroni, O. & Rafti, M. Modulation of Hydrophilic/Hydrophobic Character of Porous Environments in Metal-Organic Frameworks via Direct Polymer Capping Probed by NMR Diffusion Measurements. *J. Phys. Chem. C* **123**, (2019).



# BIOFISICOQUÍMICA

BIOINORGÁNICA, SISTEMAS  
MIMÉTICOS



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### COMPLEJOS PORFIRÍNICOS DE FE-NITROXILO EN MEDIO ACUOSO Y ORGÁNICO

Mazzeo Agostina, Pellegrino Juan, Gaviglio Carina y Doctorovich Fabio.

INQUIMAE/DQIAQF-CONICET/FCEyN- Universidad de Buenos Aires  
amazzeo@qi.fcen.uba.ar

#### Introducción

El interés en el HNO se ha incrementado en la última década debido a sus particulares propiedades químicas y su relevancia biológica.<sup>1</sup> Algunos complejos Fe-nitroxilo son intermediarios importantes en ciclos catalíticos correspondientes a enzimas reductoras de NO y nitrito en bacterias y hongos. Se ha considerado que los aductos protonados FeHNO son estabilizados por aminoácidos,<sup>2</sup> y sustituyentes voluminosos.<sup>3</sup> La robustez reportada para  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{HNO})]^{3-}$ ,<sup>4</sup> lleva a preguntarnos si otros factores, como la estabilización mediante puente de hidrógeno, puede ayudar a estabilizar entidades Fe-HNO.

#### Resultados

En este trabajo, los complejos biomiméticos  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS}(\text{HNO})]^{4-}$  y  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS}(\text{NO}^-)]^{5-}$  fueron obtenidos y caracterizados por espectrofotometría UV-visible. Se estimó el pKa de la especie Fe-HNO por medios espectroscópicos y electroquímicos. El complejo Fe-HNO, a su vez, se reoxida espontáneamente a la especie  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPSNO}]^{4-}$  en el lapso de minutos, siguiendo un régimen unimolecular. Esta descomposición pudo ser interpretada con ayuda de cálculos DFT.<sup>5</sup> También se discuten a modo comparativo resultados obtenidos con un derivado organosoluble de la misma porfirina.

#### Conclusiones

El complejo Fe-HNO obtenido se descompone luego de minutos, siendo así mucho más estable que otros complejos similares obtenidos en medio orgánico.<sup>6</sup> Esta descomposición parece ocurrir mediante un mecanismo previamente desconocido para este tipo de complejos, involucrando una ruptura homolítica del enlace H-NO, vía un intermediario de tipo florina.<sup>7</sup>

#### Referencias

- 1) Doctorovich, F.; Bikiel, D.; Pellegrino, J.; Suárez, S. A.; Larsen, A.; Marí, M. A. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 2764-2784.
- 2) Lin, R.; Farmer, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2393-2394.
- 3) Goodrich, L. E.; Roy, S.; Alp, E. E.; Zhao, J.; Hu, M. Y.; Lehnert, N. *Inorg. Chem* **2013**, 52, 13, 7766-7780
- 4) Montenegro, A. C.; Amorebieta, V. T.; Slep, L. D.; Martín, D. F.; Roncaroli, F.; Murgida, D. H.; Bari, S. E.; Olabe, J. A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, 48, 4213-4216.
- 5) Mazzeo, A.; Pellegrino, J.; Doctorovich F. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 46, 18521-18530
- 6) Pellegrino, J.; Bari, S. E.; Bikiel, D. E.; Doctorovich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 989-995
- 7) Solis, B. H.; Maher, A. G.; Dogutan, D. K.; Nocera, D. G.; Hammes-Schiffer, S. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2016**, 113 (3), 485-492 .



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INMOVILIZACIÓN DE LA ENZIMA FDH EN UNA MATRIZ METALORGÁNICA MAGNÉTICA Y SU UTILIZACIÓN EN LA REDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub>

Aquirre Matías E.<sup>1,2</sup>, Ramírez Cristina L.<sup>1</sup>, González Pablo J.<sup>3</sup> y Churio María S.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química y Bioquímica, FCEyN, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP). Funes 3350, CP 7600, Mar del Plata, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones Físicas (UNMDP-CONICET). Mar del Plata, Argentina.

<sup>3</sup> Departamento de Física, FBCB, Universidad Nacional del Litoral. Paraje El Pozo s/n (Ciudad Universitaria), CP S3000ZAA, Santa Fe, Argentina.

meaguirre@mdp.edu.ar

**Introducción:** La catálisis enzimática permite conducir reacciones con alta especificidad y bajo costo energético pero se encuentra limitada por la pérdida de actividad y la dificultosa recuperación de los biocatalizadores. La inmovilización de enzimas en matrices sólidas es un recurso frecuente que reduce la desnaturalización y facilita el reciclado y, en casos selectos, también puede aumentar la actividad. La gran porosidad, orden estructural y versatilidad de los armazones metalorgánicos (MOFs) los posicionan como excelentes materiales para tal fin.<sup>1</sup> En esta presentación, se informa la síntesis y caracterización de un sistema formado por un MOF basado en Zn(II) y 2-metilimidazol (ZIF-8) modificado con magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), adecuado para la encapsulación en fase acuosa de la enzima formiato deshidrogenasa (FDH) y su aplicación en la reacción de reducción de CO<sub>2</sub>.

**Resultados:** El sistema Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-8 se obtuvo mediante la síntesis hidrotermal de ZIF-8 a temperatura ambiente en presencia de partículas de magnetita pre-sintetizadas. La identidad de las especies se confirmó por análisis de XRD y espectroscopia FTIR. Las imágenes de SEM indican que la morfología del sistema consiste en dodecaedros rómbicos truncados de ZIF-8 de 1 µm de longitud, decorados superficialmente con partículas esféricas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 200 nm. Se trabajó con FDH (enzima que cataliza la oxidación/reducción HCOO<sup>-</sup>/CO<sub>2</sub>) de *E. coli* recombinante comercial (*Creative Enzymes*) con una actividad específica de 0,68 U/mg de polvo liofilizado, determinada mediante ensayo frente a oxidación de HCOO<sup>-</sup>. La inmovilización se llevó a cabo incorporando la FDH durante la síntesis de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-8. El análisis de Bradford del sobrenadante de reacción luego de la nucleación permite determinar que se encapsularon 0,5 µg de FDH activa/mg de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZIF-8. La reducción de CO<sub>2</sub> con FDH libre e inmovilizada se llevó a cabo en medio anaeróbico y pH 7 con NaHCO<sub>3</sub> y NADH como fuente de CO<sub>2</sub> y donador de electrones y protones, respectivamente. El producto de reacción (HCOO<sup>-</sup>) se cuantificó temporalmente derivatizándolo con bromuro de pentafluorobencilo y analizando el éster aducto por cromatografía gaseosa con detección por espectrometría de masas. Los resultados demuestran que la enzima inmovilizada presenta una velocidad de reacción 4,36 veces mayor en relación a cuando opera en forma homogénea.

**Conclusiones:** Las suaves condiciones de síntesis del ZIF-8 permiten encapsular la FDH de manera simple y en un paso, sin afectar su integridad estructural. El método de inmovilización elegido mejora la actividad del biocatalizador mientras que la modificación con partículas magnéticas favorece su potencial reciclado y reutilización.

#### Referencias bibliográficas

1) Wang, X., Lan, P. C., Ma, S. *ACS Cent. Sci.* **2020**, 6, 1497–1506.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESPECTRO VIBRACIONAL DEL $K_7[Ti_2W_{10}PO_{40}] \cdot 6H_2O$ : UN INTERESANTE Y POTENTE POLIOXOMETALATO ANTIVIRAL

Baran, Enrique J. y Parajón-Costa, Beatriz S.

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-UNLP/CONICET/CICPBA), Facultad de  
Ciencias Exactas, UNLP, Bvd. 120 No. 1465, 1900-La Plata, ARGENTINA.

Email: [baran@quimica.unlp.edu.ar](mailto:baran@quimica.unlp.edu.ar)

**INTRODUCCIÓN.** Es conocido el hecho de que diversas sales de numerosos polioxometalatos presentan interesante actividad biológica, incluyendo inhibición altamente selectiva de funciones enzimáticas, así como actividad antitumoral, antiviral y antiretroviral <sup>1,2</sup>. En particular, el compuesto del título ha demostrado ser un potente inhibidor de la replicación del virus de inmunodeficiencia humana (HIV) <sup>3</sup>. A efectos de avanzar en una mejor caracterización de este interesante compuesto hemos sintetizado el mismo, utilizando una de las rutas sintéticas conocidas <sup>4</sup>, y analizado detalladamente su comportamiento espectroscópico-vibracional a través de la medición y análisis de sus espectros de IR y Raman.

**RESULTADOS.** El anión  $[Ti_2W_{10}PO_{40}]^{7-}$  posee una estructura tipo Keggin. La sustitución de W por Ti reduce la simetría  $T_d$  del anión  $[W_{12}PO_{40}]^{3-}$  original a  $C_2$ . Estudios por RMN de  $^{183}W$  muestran en la sal estudiada, la presencia casi exclusiva de un único isómero (la especie de simetría  $C_2$  con sustitución 1,4 en la estructura de Keggin) <sup>4</sup>. Los espectros vibracionales se analizaron en base a los de polioxoaniones similares. Se pudo efectuar una asignación completa de las vibraciones del grupo  $PO_4$ , así como de las de los grupos  $W=O$  terminales y las de las diferentes unidades  $W-O-W$  presentes en la estructura. Asimismo, se analizó el comportamiento vibracional de las moléculas de  $H_2O$  presentes en la red.

**CONCLUSIONES.** El compuesto  $K_7[Ti_2W_{10}PO_{40}] \cdot 6H_2O$  muestra un comportamiento espectroscópico-vibracional análogo al de otros polioxotungstatos con estructura tipo Keggin. La sustitución de dos W por dos Ti y la presencia de  $H_2O$  en la red, generan algunos cambios espectroscópicos que pudieron interpretarse satisfactoriamente. Los resultados son de indudable interés porque permiten una rápida y clara identificación de una especie química con interesantes propiedades farmacológicas.

#### Referencias

- 1) Pope, M.T. & Müller, A., *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **1991**, 30, 34-48.
- 2) Baran, E.J., *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.*, **2011**, 63, 67-97.
- 3) Inouye, Y., Take, Y., Tokutake, Y., Yoshida, T., Yamamoto, A., Yamase, T. & Nakamura, S., *Chem. Pharm. Bull.*, **1990**, 38, 285-287.
- 4) Domaille, P.J. & Knoth, W.H., *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 818-822.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### OBTENCIÓN DE BIOSURFACTANTES CON DIFERENTES PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS EMPLEANDO *BACILLUS AMYLOLIQUEFACIENS* Y DISTINTOS MEDIOS DE CULTIVO

Benedetti Gonzalo<sup>1</sup>, Haidar Carla Nahir<sup>1</sup>, Tubio Gisela<sup>1</sup> y Pellegrini Malpiedi Luciana<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Procesos Biotecnológicos y Químicos Rosario (IPROBYQ), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, CP 2000, Rosario, Argentina

E-mail: benedettigonozalo97@gmail.com

**Introducción:** A partir de 1965, las leyes de protección del ambiente comenzaron a limitar el empleo de algunos tipos de surfactantes sintéticos debido a problemas de biodegradabilidad y toxicidad. En este contexto surge una nueva alternativa al empleo de surfactantes sintéticos: los biosurfactantes (BS). Además de su biodegradabilidad, estos compuestos presentan la ventaja de ser producidos por microorganismos que pueden ser cultivados en fuentes renovables de nutrientes. Asimismo, el empleo de diferentes medios de cultivo puede resultar en la producción de diferentes tipos de BS por parte de un mismo microorganismo, representando una estrategia para ajustar la producción de BS de acuerdo a las propiedades físicoquímicas requeridas. Por lo expuesto, este trabajo tuvo como objetivo principal estudiar las propiedades físicoquímicas de BS producidos por *B. amyloliquefaciens* empleando diferentes medios de cultivo (ver Tabla I). Para tal fin, se realizaron estudios de las propiedades superficiales/interfaciales, actividad emulsionante y análisis cromatográficos.

**Resultados y Conclusiones:** La mayor capacidad emulsificante entre agua y kerosene (índice de emulsificación de 73%), así como la mayor disminución de la tensión superficial (40 % del valor inicial) se obtuvo para el extracto de BS obtenido a partir del medio 5. No obstante, ensayos de Parafilm M, demostraron que los mayores diámetros de gotas (superiores a 0,4 cm) se obtuvieron para las muestras de BS obtenidas a partir de los medios 3 y 4, comportamiento que sugiere una menor energía interfacial entre dichas muestras y la superficie hidrofóbica del Parafilm M. Finalmente, análisis de cromatografía de alta resolución demostraron que los medios 3 y 4 presentaron una composición de BS bastante diferente al resto de los medios. Se concluye que la composición de los medios de cultivo afectó significativamente las propiedades físicoquímicas de los BS producidos por parte de *B. amyloliquefaciens*.

Tabla I: Composición de los medios de cultivo empleados para producir BS.

Medios empleados (Composición en g/L)
1) NaCl 10; Peptona ácida de Caseína (PEP) 10; Extracto de levadura (LEV) 5.
2) Glicerol (GLI) 18; NaNO <sub>3</sub> 2; LEV 1,5; NaCl 3; Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 2,5.
3) GLI 9; Aceite de cocina usado (AC) 9; NaNO <sub>3</sub> 2; LEV 1,5; NaCl 3; Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 2,5.
4) AC 18; NaNO <sub>3</sub> 2; LEV 1,5; NaCl 3; Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 2,5.
5) Glucosa 18; NaNO <sub>3</sub> 2; LEV 1,5; NaCl 3; Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 2,5.
6) Kerosene 9; GLI 9; NaNO <sub>3</sub> 2; LEV 1,5; NaCl 3; Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 2,5.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

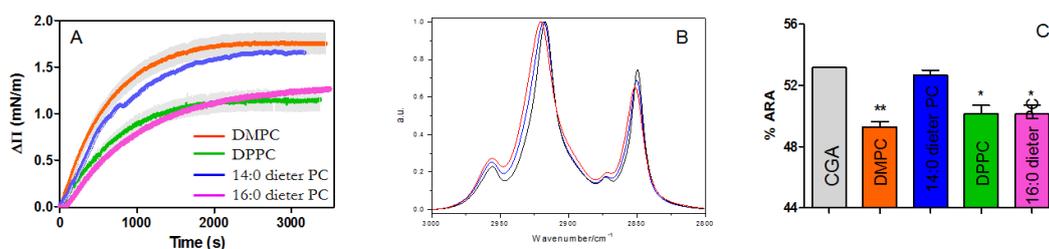
### LA INTERFASE LIPÍDICA COMO SITIO DE RECONOCIMIENTO DEL ÁCIDO CLOROGÉNICO (CGA) Y SU INFLUENCIA EN LA ACTIVIDAD ANTIRADICALARIA

Cejas Jimena. P.<sup>1</sup>, Rosa Antonio S.<sup>1</sup>, Disalvo Edgardo A.<sup>1</sup> y Frías María A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Biofísica Aplicada y Alimentos (CIBAAL).UNSE-CONICET.  
e-mail: jimena.cejas@yahoo.com.ar

La superficie de una membrana lipídica puede considerarse como una solución bidimensional compuesta por grupos polares hidratados, denominada interfase. El estado de los lípidos en la membrana generan en esa región arreglos moleculares específicos del agua en sitios de hidratación como los grupos carbonilo (CO), que pueden servir de reconocimiento de efectores biológicamente relevantes como el ácido clorogénico (CGA). El CGA es un polifenol antioxidante natural que posee beneficios relacionados a interacciones con membranas de glóbulos rojos. Sin embargo, los detalles sobre su acción en membranas de diferente composición aún no están definidos. Por esta razón, se estudió la interacción de CGA con membranas lipídicas modelos (monocapas y bicapas) compuestas por ester lípidos (DMPC y DPPC) y éter lípidos (14:0 y 16:0 diéter PC). La cinética de interacción de CGA era más rápida en monocapas de ester lípidos (en presencia de grupos CO) que en éter lípidos (sin CO) (figura A). Asimismo, los cambios de presión superficial ( $\Delta\Pi$ ) generados por el CGA, disminuye a menor actividad de agua en la interfase, indicativo de que el efecto del CGA sobre las diferentes membranas está modulada por la presencia de agua en la interfase. Las mediciones de FTIR-ATR, confirman interacciones específicas de CGA con grupos carbonilo y fosfato que afectan el nivel de agua a lo largo de la región hidrocarbonada [1] (figura B). La actividad antiradicalaria (ARA) de CGA en vesículas unilaminares, reflejada por la reducción de absorbancia del radical catión ABTS<sup>•+</sup>, fue concomitante con la presencia de grupos CO (figura C). En conclusión, la actividad de CGA como un efector antirradicalario puede modularse a través de cambios en la actividad del agua.

Se discute la relevancia de estos resultados en relación a la acción del CGA en membranas de célula sometidas a diferentes estreses en los que los niveles de agua pueden variar por condiciones externas (sequedad, salinidad, temperatura entre otras).



**Figuras A)** Cinética de interacción de CGA con monocapas. **B)** Banda de vibración  $\text{CH}_2$  de DMPC con y sin CGA. **C)** %ARA de CGA en diferentes medios.

#### Referencias

- 1) Cejas, J. P., Rosa, A. S., Nazareno, M. A., Disalvo, E. A., & Frías, M. A. (2020). (BBA)-Biomembranes. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2020.183484>.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO COMPARATIVO DEL EFECTO DE ANTI-INFLAMATORIOS DE ORIGEN NATURAL Y COMERCIAL SOBRE MEMBRANAS LIPÍDICAS

Corrales, F.<sup>1</sup>, Cozzitorti, M.E.L.<sup>6</sup>, Díaz, S.B.<sup>2</sup>, Zampini, C.<sup>3</sup>, Isla, M.I.<sup>3</sup>, Gervasi, C.A.<sup>4</sup> y Alvarez, P.E.<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>Inst. de Física. Fac. de Bioqca., Qca. y Farm., UNT, Ayacucho 471, Tucumán.

<sup>2</sup>Inst. de Química Física. Fac. de Bioqca., Qca. y Farm., UNT, Ayacucho 471, Tucumán.

<sup>3</sup>Fac. de Cs. Naturales e IML, UNT, San Lorenzo 1469. Inst. de Bioprospección y Fisiología Vegetal (CONICET-UNT).

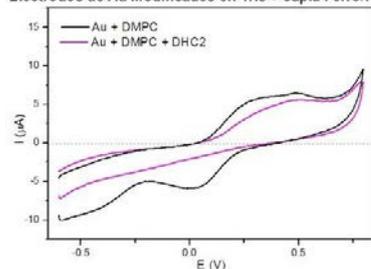
<sup>4</sup>INIFTA-CONICET y Fac. de Cs. Es. UNLP. Fac. de Ingeniería, UNLP, 1 y 47 La Plata.

<sup>5</sup>INQUINOA-CONICET. UNT.

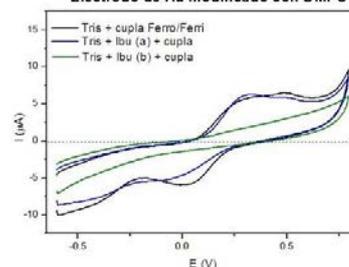
<sup>6</sup>Depto de Ing. de Proc. y Gestión Ind. FACET. UNT. Av Independencia 1800. Tucumán. e-mail: fer.corralesch@gmail.com; palvarez@fbqf.unt.edu.ar

**Introducción:** 2',4'-dihidroxichalcona (DHC) es un compuesto bioactivo presente en el extracto etanólico de *Zuccagnia punctata*, con actividad anti-inflamatoria, antimicrobiana y antioxidante. El ibuprofeno (Ibu) es un fármaco no esteroide, de origen sintético, con actividad antiinflamatoria, antifebril y analgésica de uso generalizado. Se utilizaron técnicas electroquímicas [Voltamperometría Cíclica (VC) y Espectroscopia Impedancia Electroquímica (EIS)] para esclarecer la naturaleza de la interacción entre DHC e Ibu y un sistema de membranas lipídicas soportadas en superficies planas de Au. Se empleó una celda convencional de tres electrodos, en donde el E. de trabajo es una superficie de Au modificada con membrana de DMPC y (DMPC+DHC). Soluciones electrolíticas: buffer TRIS+cupla ferro/ferri y buffer TRIS+cupla ferro/ferri+(Ibu a=4 mM) o + (Ibu b=8 mM), pH=7,4. Se realizaron ajustes paramétricos de los datos experimentales de impedancia usando el método de cuadrados mínimos no lineales y complejos. Se efectuaron medidas UV-Vis de vesículas lipídicas de DMPC dopadas con DHC. El espectro obtenido fue analizado comparativamente con el correspondiente a DHC pura. **Resultados y Conclusiones:** VC mostraron una notable desaparición de los picos de oxidación y reducción para la concentración de Ibu b. La presencia de DHC incorporada en la membrana produce una leve disminución y corrimiento del pico de oxidación hacia valores más positivos de potencial. Esto podría atribuirse a la formación de una barrera más efectiva para la transferencia electrónica. Los espectros de UV-Vis mostraron corrimientos en los máximos de absorción de la membrana dopada con DHC con respecto a una solución de DHC pura resultado de la interacción entre DHC y la membrana lipídica.

Electrodos de Au modificados en Tris + cupla Ferro/Ferri



Electrodo de Au modificado con DMPC



**Referencia bibliográfica:** 1) Diamanti, E., Gregurec, D., Rodriguez-Presa, M. J., Gervasi, C. A., Azzaroni, O. and Moya, S. E., *Langmuir*, **2016**, 32, 6263-6271.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### RELEVANCIA CATALÍTICA Y ESTRUCTURAL DE RESIDUOS PERTENECIENTES AL SITIO ACTIVO DE LA ENZIMA NITRITO REDUCTASA DE COBRE.

Cristaldi Julio<sup>1</sup>, Duré Andrea<sup>1</sup>, Rivas Gabriela<sup>1</sup>, Dalosto Sergio<sup>2</sup>, Gonzalez Pablo<sup>1</sup>,  
Montich Guillermo<sup>3</sup> y Brondino Carlos<sup>1</sup>.

- 1-Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral (UNL), CONICET. Santa Fe, Argentina  
2- Instituto de Física del Litoral, CONICET-UNL. Santa Fe, Argentina  
3-Centro de Investigaciones en Química Biológica de Córdoba (CIQUIBIC), CONICET-Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina  
juliocristaldi@gmail.com

La nitrito reductasa (NirK) cataliza la reducción de nitrito a óxido nítrico en el ciclo biogeoquímico del nitrógeno. La NirK de *Sinorhizobium meliloti* 2011 (*SmNirK*), es una proteína homotrimérica que contiene en cada monómero dos centros de Cu, uno de tipo 1 (T1Cu) y otro de tipo 2 (T2Cu).<sup>1</sup> El T1Cu es un centro de transferencia electrónica (TE) y el T2Cu es el sitio activo de la enzima. El T2Cu se encuentra en el interior de la estructura de la proteína y en la interfaz de dos monómeros. De las tres His que coordinan al Cu del T2Cu, la His342 es la única que pertenece al monómero adyacente.<sup>2</sup> Este residuo podría ser clave en la estabilidad estructural de la proteína. El Glu135 es un residuo cercano al T2Cu y dada su naturaleza electrostática podría tener influencia en el potencial de reducción del centro activo.

**Resultados.** Se obtuvieron dos variantes de *SmNirK* a partir de la sustitución de la His342 por una Gly (H342G) y del Glu315 por una Ala (E315A). Las variantes poseen una estructura trimérica similar a *SmNirK*. Ambas proteínas incorporaron Cu en los dos sitios. En los espectros UV-vis y EPR se observa que solo el T2Cu sufre leves modificaciones. E315A presenta actividad catalítica similar a *SmNirK*, mientras que H342G presenta actividad muy baja. Ensayos de EPR demostraron que la TE T1 a T2 y la reducción del sustrato ocurren en E315A y es no detectable en H342G. Ensayos de reducción/oxidación de E315A monitoreados por EPR evidencia una variación en el  $E^{\circ}$  del sitio T2Cu.

Se estudió la estabilidad de *SmNirK* y de la variante H342G mediante estudios calorimétricos. Se evaluó la contribución de His342 en la estabilidad estructural de la proteína.

#### Conclusiones.

Las mutaciones no alteraron la estructura cuaternaria de la proteína. Ambas variantes presentan los dos sitios de Cu intactos. La baja actividad catalítica de H342G podría deberse a una TE deficiente entre los sitios y alteraciones del T2Cu. La mutación del residuo Glu315 no afecta la actividad catalítica de la enzima pero modifica el  $E^{\circ}$  del T2Cu.

#### Referencias

- 1) Ferroni, F., M., et al. *J. Inorg. Biochem*, **2012**, 114,8-14.
- 2) Cristaldi, J., C., et al. *BBA*, **2018**, 1862, 752-760.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NEUTRAL RED COMO SENSOR DE ESTADOS DE FASE EN MEMBRANAS LIPÍDICAS.

Crosio Matías<sup>1,2</sup>, Wilke Natalia<sup>1,2</sup>.

1 Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Biológica Ranwel Caputto, Universidad Nacional de Córdoba, X5000HUA Córdoba, Argentina.

2 Centro de Investigaciones en Química Biológica de Córdoba (CIQUIBIC), CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, X5000HUA Córdoba, Argentina  
matias.crosio@unc.edu.ar

**Introducción:** Las membranas biológicas son estructuras altamente complejas, dinámicas y de propiedades emergentes. Para estudiar las propiedades de las diferentes membranas celulares y en diferentes regiones se utilizan en gran medida sondas fluorescentes cuyo comportamiento se conoce. La molécula Neutral Red (NR) (Figura 1a) es una sonda que se utiliza como indicador de pH intracelular, debido a sus fuertes cambios de color dependientes del pH ( $pK_a = 6.8$ ). Pero, no hay información que indique que NR puede emplearse para sensar propiedades de membranas. En este trabajo, estudiamos la fluorescencia de NR utilizando Vesículas Unilamelares Grandes (LUVs) formadas por un lípido en fase fluida (DOPC Figura 1b) o uno en fase gel (DPPC Figura 1c), como modelos de membrana. Los estudios fueron hechos a pH 4 y 8 (NR en forma protonada o neutra, respectivamente).<sup>1</sup>

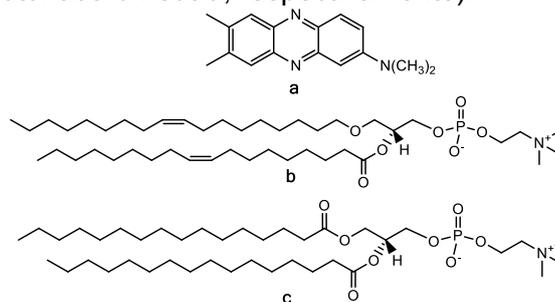


Figura 1

**Resultados:** La diferencia entre los máximos de emisión halladas en LUVs de DOPC ( $\lambda_{max} = 598$  nm) comparadas con las de DPPC ( $\lambda_{max} = 613$  nm) fueron mayores a pH 8. A pH 4 los máximos se encontraron a  $\lambda = 620$  (DOPC) y  $\lambda = 626$  nm (DPPC). También se realizaron estudios de excitación al borde rojo de la banda de absorción (REES). A pH 8 el efecto REES fue de  $\Delta\lambda = 16$  nm en LUVs de DOPC, mientras que en LUVs de DPPC fue de  $\Delta\lambda = 10$  nm. A pH 4 se observó que el efecto REES es de  $\Delta\lambda = 8$  y 5 nm para DOPC y DPPC respectivamente.

**Conclusiones:** El comportamiento fotofísico de NR en LUVs de DOPC es diferente al observado en LUVs de DPPC, siendo mayores las diferencias a pH 8. Los resultados indican que NR podría resultar prometedora para sensar propiedades de membranas

#### Referencias

- 1) Singh, M. K.; Pal, H.; Koti, A. S. R.; Sapre, A. V. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 1465-1474.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### TAUTOMERISMO DE GUANINA EN COMPLEJOS IÓNICOS CON $\text{Ag}^+$ INVESTIGADA POR ESPECTROSCOPIA IRMPD Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS

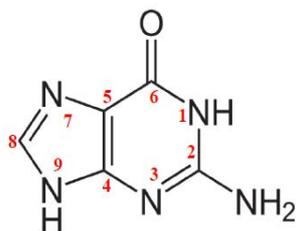
Cruz-Ortiz Andrés F., Molina Franco L., Maitre Philippe y Pino Gustavo A.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET – UNC - Dpto. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas - Centro Láser de Ciencias Moleculares, Universidad Nacional de Córdoba. X5000HUACórdoba, Argentina.

<sup>2</sup> Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de Chimie Physique, 91405, Orsay, France.  
[andres.cruz@unc.edu.ar](mailto:andres.cruz@unc.edu.ar)

#### Introducción:

Las cinco bases de ácidos nucleicos citosina (C), timina (T), uracilo (U), adenina (A) y guanina (G) son de fundamental importancia en biología, ya que son los componentes básicos del código genético. Particularmente, la guanina (G) puede formar estructuras



Tautómero GKA(1,9)

de orden superior en el ADN a partir de las interacciones por puente de hidrógeno e interacciones con cationes metálicos, gracias a las características estructurales que le confieren los dos grupos donores (N1H, N9H y NH<sub>2</sub>) y aceptores (N7, N3 y C=O) de hidrógeno. Principalmente, se han encontrado poblaciones significativas de los tautómeros ceto-amino (KA(9) y KA(7)) y los rotámeros (*anti* o *syn*) enol-amino (EA(9)).<sup>1,2</sup> En este trabajo presentamos el estudio de la interacción entre G y  $\text{Ag}^+$  mediante la espectroscopía IRMPD acoplada a espectrometría de masas en tándem de complejos que se forman entre ambas especies.

#### Resultados y Conclusiones:

Los complejos  $[\text{GAg-H}_2\text{O}]^+$  y  $[\text{GAgG}]^+$  fueron producidos en una fuente de ionización por Electro spray (ESI) a partir de una solución acuosa, mientras que el complejo  $[\text{GAg}]^+$  es producido en la celda hexapolar del espectrómetro de masas 7T FT-ICR, a partir de disociación inducida por colisión (CID) del complejo  $[\text{GAgG}]^+$  en la fase gaseosa. Los resultados fueron complementados con cálculos a nivel DFT.

Se realizó la caracterización estructural y energética de los complejos  $[\text{GAg-H}_2\text{O}]^+$ ,  $[\text{GAgG}]^+$  y  $[\text{GAg}]^+$ . A partir de estos estudios se demostró que se forman diferentes isómeros de los complejos  $[\text{GAg-H}_2\text{O}]^+$ ,  $[\text{GAgG}]^+$  y  $[\text{GAg}]^+$  conteniendo los tautómeros GKA(1,9) y GKA(1,7). Estos resultados permiten sugerir que estas dos formas tautoméricas de G (GKA (1,9) y GKA (1,7)) son principalmente pobladas en fase gaseosa y solución de acuerdo con resultados teóricos<sup>1</sup> y experimentales<sup>3</sup> previos.

#### Referencias

- 1) Hanus, M., Ryjáček, F., Kabeláč, M., Kubař, T., Bogdan, T. V., Trygubenko, S. A. and Hobza, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7678–7688.
- 2) Choi M. Y. and Miller, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7320–7328
- 3) Cruz-Ortiz, A. F., Jara-Toro, R. A., Berdakin, M., Loire, E. and Pino G. A., *Europ. Phys. J. D* **2021** (En prensa).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### RUPTURA DE BIOFILMS MADUROS A PARTIR DE LA INTERACCIÓN CON NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.

Díaz Carolina<sup>1</sup>, Lavorato Gabriel, Pissinis Diego, Fonticelli Mariano, Vericat Carolina y Schilardi Patricia.

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP – CONICET. CC16, Suc 4 (1900) La Plata, Buenos Aires

<sup>1</sup> [cdiaz@inifta.unlp.edu.ar](mailto:cdiaz@inifta.unlp.edu.ar)

#### Introducción

El desarrollo de biofilms sobre superficies representa un problema grave en múltiples y variados ámbitos, médico, industrial, alimenticio, entre muchos otros. Los biofilms son comunidades de microorganismos viviendo dentro de una matriz de material polimérico extracelular (EPS) que le confiere resistencia y tolerancia frente a los diversos factores agresivos externos (1). Las estrategias más efectivas para eliminar biofilms de superficies son aquellas que inhiben la adhesión inicial de bacterias ya que evitan la formación del biofilm (2). La eliminación del biofilm es significativamente más complicada una vez que el biofilm se desarrolla y madura, por ello no muchas técnicas lo consiguen. Aprovechando su respuesta mecánica frente a un campo magnético externo, la utilización de nanopartículas magnéticas (MNPs) como método para penetrar y remover biofilms de superficies resulta ser una alternativa atractiva para conseguir este objetivo (3,4). Entender el mecanismo de interacción entre las MNPs y el biofilm resulta esencial para optimizar el desarrollo de futuras estrategias.

#### Resultados y Conclusiones

Para el presente trabajo se utilizaron MNPs de óxido de hierro de 20 nm preparadas a partir de una síntesis en fase orgánica y funcionalizadas para obtener una suspensión acuosa estable con carga superficial negativa. Combinamos el uso de las MNPs y un imán permanente sobre biofilms maduros con el posterior tratamiento con antibióticos y nanopartículas de plata (AgNPs). La secuencia completa de ruptura del biofilm con las MNPs y posterior tratamiento antimicrobiano fue estudiada mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía confocal, métodos microbiológicos y experimentos magnetoforéticos. Los resultados de esta investigación confirman que la interacción de las MNPs con el EPS funciona como un tratamiento exfoliativo, removiendo capas de bacterias y debilitando la estructura del biofilm. Como consecuencia, el biofilm es más sensible y en este punto, los agentes antimicrobianos resultan ser más efectivos.

#### Referencias bibliográficas

1. Donlan RM. *Emerging Infect Dis.* 2002 Sep;8(9):881–90.
2. Ghilini F, Pissinis DE, Miñán A, Schilardi PL, Díaz C. *ACS Biomater Sci Eng.* American Chemical Society; 2019 Sep 17;5(10):4920–36.
3. Wang X, Wu J, Li P, Wang L, Zhou J, Zhang G, et al. *ACS Appl Mater Interfaces.* American Chemical Society; 2018 Oct 17;10(41):34905–15.
4. Quan K, Zhang Z, Chen H, Ren X, Ren Y, Peterson BW, et al. *Small.* John Wiley & Sons, Ltd; 2019 Sep 1;15(39):1902313.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

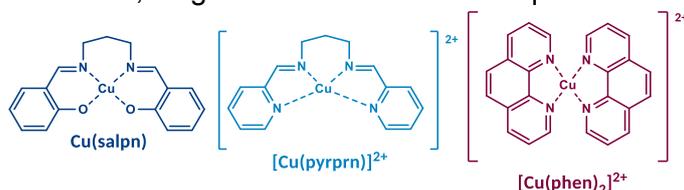
### EFFECTO DEL ENTORNO DE COORDINACIÓN EN LA ACTIVIDAD PEROXIDASA DE COMPLEJOS DE Cu(II)

Ferreya Joaquín, Palopoli Claudia y Signorella Sandra

Instituto de Química Rosario, CONICET. Suipacha 570, S2002LRK, Rosario, Argentina  
Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario.  
Suipacha 531, S2002LRK, Rosario, Argentina  
[ferreya@iquir-conicet.gov.ar](mailto:ferreya@iquir-conicet.gov.ar)

**Introducción:** La existencia de metaloenzimas naturales capaces de degradar eficientemente la lignina ha motivado el desarrollo de sistemas catalíticos basados en compuestos organometálicos, los cuales han sido utilizados con cierto éxito en estudios sobre transformaciones de modelos estructurales de lignina con oxidantes a base de oxígeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ).<sup>1</sup> Sin embargo, no existen trabajos reportados en los que se realice un estudio sistemático que ponga de manifiesto los factores electrónicos y estructurales responsables de la actividad observada, información esencial en el diseño de catalizadores eficientes para oxidaciones selectivas. Con este objetivo, en este trabajo se estudió la oxidación de fenol con  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizada por tres complejos de Cu(II) que difieren en el entorno de coordinación ( $\text{N}_2\text{O}_2$  vs  $\text{N}_4$ ) y en las propiedades electrónicas del centro metálico.

**Resultados y Conclusiones:** Se sintetizaron y caracterizaron los complejos  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{salpn})$ ,  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pyrprn})](\text{ClO}_4)_2$  y  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{H}_2\text{salpn}$  = 1,3-bis(salicilidena-amino)propano, **pyrprn** = N,N'-bis(2-piridinilmetileno)propano-1,3-diamina, **phen** = 1,10-fenantrolina) y se evaluó su capacidad para catalizar la oxidación de fenol como modelo estructural de lignina, utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante terminal y a pH 7 y 9. El seguimiento de dicha reacción se realizó en presencia de un exceso de 4-aminoantipirina a 500 nm, longitud de onda del aducto quinonaimida.



Los resultados obtenidos permitieron establecer, en primera instancia, una correlación entre la actividad catalítica y el potencial redox de cada uno de los complejos estudiados. Cabe destacar que la capacidad de  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$  para oxidar fenol aumenta significativamente en medio básico ( $\text{TON}_{2\text{h}, \text{pH } 7} = 4,7$ ,  $\text{TON}_{2\text{h}, \text{pH } 9} = 9,6$ ), mientras que, en las condiciones bajo estudio, el rendimiento catalítico de  $[\text{Cu}(\text{pyrprn})]^{2+}$  es poco sensible frente al cambio en el pH del medio de reacción ( $\text{TON}_{2\text{h}, \text{pH } 7} = 8,3$ ,  $\text{TON}_{2\text{h}, \text{pH } 9} = 7,8$ ). Por otra parte, si se comparan los distintos ligandos tomando en cuenta la identidad de los átomos donores, el análisis de los rendimientos catalíticos a ambos pH sugiere que un entorno de coordinación de tipo  $\text{N}_4$  proporciona mejores resultados en la oxidación de fenol por  $\text{H}_2\text{O}_2$  que uno de tipo  $\text{N}_2\text{O}_2$  ( $\text{TON}_{2\text{h}, \text{Cu}(\text{salpn})} < 3,7$ ).

#### Referencias

1) Liu, C., Wu, S., Zhang, H., Xiao, R., *Fuel Process. Technol.*, **2019**, 191, 181-201.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INCORPORACIÓN DE TRIPTÓFANO EN MEMBRANAS. ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA Y DINÁMICA MOLECULAR

González Paz Agustín<sup>1</sup>, Arias Marcelo<sup>2</sup> y Pérez Hugo<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones en Biofísica Aplicada y Alimentos (CIBAAL), Universidad Nacional de Santiago del Estero – CONICET Argentina

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI), Universidad Nacional de Salta – CONICET  
agustin.gp10@gmail.com

**Introducción:** Estudios previos revelaron que muchas proteínas asociadas a la membrana están constituidas por los aminoácidos aromáticos Phe, Tyr y Trp expuestos a la membrana [1–3]. Sin embargo, a nuestro entender, existen pocos estudios de este sistema desde el punto de vista de la hidratación de la membrana. Es por ello que se estudiara el ingreso de Trp en vesículas de ester y éter PC utilizando espectroscopia de fluorescencia y Dinámica Molecular.

**Resultados:** La intensidad de emisión del Laurdan disminuye con la concentración de Triptófano (Trp) en las vesículas de DMPC, DTPC, DPPC y DHPC, tanto por arriba como por debajo de la temperatura de transición. Esto sugiere que el Trp tiene algún tipo de interacción con la sonda. A partir de la ecuación de Stern-Volmer, se obtuvieron los valores de constante  $K_{SV}$  para cada lípido. Para DMPC y DTPC, no se encontró un cambio significativo de  $K_{SV}$  en ambas fases ( $K_{SV} \approx 72 \pm 2$ ). Sin embargo, si se detectó diferencias para DPPC y DHPC, siendo mayor en líquido cristalino (LC) ( $K_{SV} \approx 81 \pm 1$ ) que en fase gel ( $K_{SV} \approx 57 \pm 3$ ). Por otro lado, no se determinaron modificaciones significativas en las propiedades espectrales del Laurdan tales como FWHM,  $v_g$  y  $GP_{ex}$ .

Los estudios de dinámica molecular mostraron que el parámetro de orden de la cadena de acilo ( $-S_{CD}$ ), área por lípido (A) y grosor de la bicapa ( $D_B$ ), en ausencia y presencia de Trp, no presentaban variaciones significativas en las membranas de estudio independientemente del estado de fase. Asimismo, los perfiles de densidad de Trp en DMPC y DTPC son similares en ambas fases, pero para DPPC y DHPC se observa un mayor perfil en líquido cristalino, relacionándose este fenómeno con los datos de  $K_{SV}$  obtenidos por fluorescencia.

**Conclusiones:** Los resultados mostraron que el ingreso de Trp en las membranas de fosfolípidos no se ve afectado por la presencia o ausencia del grupo carbonilo. Además, la incorporación de Trp no modifica la organización de las moléculas de agua en la interfase. Por otro lado, se destaca un mayor ingreso de Trp en DPPC y DHPC en LC. Esto último podría deberse a la mayor difusión lateral de estos lípidos en esa fase, lo que facilitaría el ingreso de Trp.

#### Referencias

- [1] Killian J., Von Heijne G. *Trends Biochem. Sci.* **2000**, 25, 429–434.
- [2] Persson S., Killian J., Lindblom G. *Biophys. J.* **1998**, 75, 1365–1371.
- [3] Situ A., Kang S., Frey B., An W., Kim C., Ulmer T. *J. Phys. Chem. B.* **2018**, 122, 1185–1194.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTOS DEL MANGANESO SOBRE CULTIVOS DE CÉLULAS HUMANAS EN CONDICIONES DE HIPERGLUCEMIA

Haro Durand Luis Alberto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Patología y Farmacología Molecular IByME-CONICET, Buenos Aires-Argentina.

harodurand.luis@gmail.com

El desarrollo de heridas crónicas es una complicación frecuente en pacientes diabéticos. Una de las principales causas de esta complicación es el fallo en el proceso normal de reparación tisular asociada a una angiogenesis disminuida que se manifiesta principalmente por disfunción endotelial y de fibroblastos debido a hiperglucemia (HG) crónica. En este sentido es de interés biomédico el estudio de diferentes alternativas terapéuticas destinadas a favorecer el proceso reparativo de tejidos vascularizados en pacientes diabéticos. El manganeso ( $Mn^{2+}$ ) es un ión bioactivo que cumple una importante función en condiciones de estrés oxidativo, ya que es un cofactor esencial de la principal enzima antioxidante mitocondrial SOD, que convierte al superóxido en peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ), y a este en oxígeno molecular ( $O_2$ ). Se ha propuesto que el  $Mn^{2+}$ , además, tendría función en procesos de reparación de tejidos, pero los trabajos relacionados son muy escasos y aun no existen estudios que evalúen el potencial proangiogénico y expliquen los mecanismos celulares y moleculares por medio de los cuales el  $Mn^{2+}$  podría modular la respuesta de las células endoteliales y fibroblastos y contribuir así al éxito del proceso reparativo bajo condiciones de HG crónica. El objetivo del presente trabajo fue evaluar el potencial reparativo *in vitro* de iones  $Mn^{2+}$  sobre cultivos primarios de células endoteliales (HUVECs) y fibroblastos (HF) sometidos a HG (35 mmol/L D-Glucosa). Los resultados del presente estudio muestran por primera vez que, si se estimulan HUVECs y HFs crecidas en condiciones de HG durante 7 días con 100  $\mu$ mol/L de  $MnCl_2$  se incrementa significativamente la tasa de proliferación, migración y formación de túbulos *in vitro*. Por otro lado, el análisis de homogenizados de HUVECs mostró, aumento en los niveles de fosforilación de ERK 1/2; indicador de activación de vías mitogénicas, disminución de los niveles relativos de caspasa-3 clivada; ejecutor de muerte por apoptosis y disminución de los niveles de expresión relativa de Bax; un regulador *pro*-apoptótico. Por último, se evidenció que cultivos de HFs crecidos en condiciones de HG y *co*-estimulados con 100  $\mu$ mol/L de  $MnCl_2$  conservan un mayor número de células bipolares o multipolares y con morfología elongada, indicadores del estado de salud celular, en comparación con el grupo control y el grupo control no tratado con  $MnCl_2$ . Se concluye que el  $Mn^{2+}$  tendría potencial reparativo ya que modularía positivamente la respuesta de las células endoteliales y fibroblastos hiperglucémicos y podría ser considerado como una alternativa terapéutica económica y promisoría para restaurar la integridad tisular en heridas potencialmente crónicas de pacientes diabéticos.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN POR FTIR Y UV-VIS DE UN COMPLEJO DE COBRE(II) CON ABACAVIR

Bonomi Fiama<sup>1</sup>, Cadavid, Juan<sup>2</sup>, Almaraz Alejandra<sup>1</sup> e Islas Soledad<sup>1</sup>.

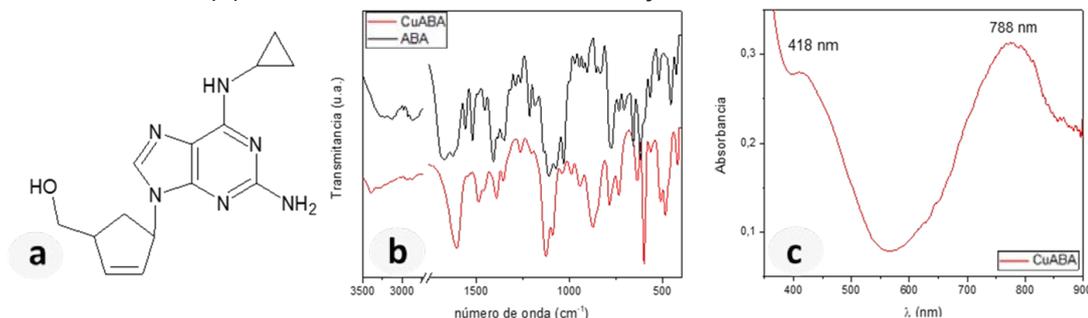
<sup>1</sup> Dpto. de Química y Bioquímica- FCEyN- UNMdP- Funes 3350 (7600 Mar del Plata)

<sup>2</sup> CEQUINOR (UNLP-CIC-CONICET) Bv. 120 1465 (1900 La Plata)

msislas@mdp.edu.ar

**Introducción:** El abacavir (ABC) (Fig. a), es un fármaco que se utiliza en el tratamiento contra el Virus de la Inmunodeficiencia Humana (VIH) debido a su poder inhibitorio sobre la transcriptasa inversa, impidiendo la replicación e infección del mismo<sup>1</sup>. Por otro lado, el Cu(II) tiene actividad antiviral, en este caso inhibitoria de la proteasa del VIH<sup>2</sup>. En este trabajo se busca obtener un complejo con Cu(II) y ABC (CuABC) y estudiar las posibles modificaciones de sus propiedades. De manera preliminar, se reporta la síntesis y caracterización físicoquímica utilizando espectroscopías UV-vis y FTIR.

**Resultados:** Se obtuvo un sólido celeste a partir de la mezcla de una solución acuosa de sulfato de abacavir ((ABC)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y una de CuCl<sub>2</sub> en relación 2:1 (pH inicial = 4), se llevó a pH 5 con KOH 1M. El sólido celeste obtenido se filtró, lavó y secó. Por FTIR (Fig. b) se observaron varios corrimientos en bandas relacionadas a los estiramientos principalmente del sistema aromático<sup>3</sup>, como C=C (1668 cm<sup>-1</sup>) y C=N (1624, 1556 cm<sup>-1</sup>, entre otros) originados por la desprotonación del grupo NH y posterior coordinación. El espectro UV-vis del complejo en solución acuosa (Fig. c) muestra dos bandas (418 y 788 nm). Se realizó una variación con el pH entre 2 y 6 (acidificando con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta pH 2 y alcalinizando luego con KOH). Se observó el corrimiento hacia el azul de la banda inicialmente en 830 nm (Cu(II) libre) y el crecimiento de la banda del complejo en 418 nm (encima de ese pH se forma un precipitado celeste). Adicionalmente se realizó una titulación espectrofotométrica a pH 5 siguiendo la banda de 418 nm con agregados crecientes de Cu(II) a una concentración de ABC fija, se observó una relación L:M 2:1



**Conclusiones:** De acuerdo con lo observado por FTIR y UV-vis, se propone la formación de un complejo de cobre con abacavir. Se espera poder continuar con otros ensayos de caracterización, y la búsqueda de un monocristal que permita confirmar la estructura del complejo. A futuro, se buscará probar su actividad antiviral.

#### Referencias

- 1) Martin, M.A., Kroetz, D.L., *Pharmacotherapy*, **2013**, 33(7), 765-775.
- 2) Shanty, A.A., *et al. J. Mol. Struct.*, **2019**, 1197, 154-163.
- 3) Ganwar, S.K., *et al. J. Biotech. and Biochem.*, **2016**, 2(1), 1-16.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANÁLISIS MAGNÉTICO Y ESTRUCTURAL DE INTERACCIONES NO COVALENTES EN EL COMPLEJO Co(II)-ÁCIDO DIPICOLÍNICO MEDIANTE EPR, TÉCNICAS MAGNÉTICAS Y DRX.

Kemmerer Axel<sup>1</sup>, Pérez Ana L.<sup>1</sup>, Baqqio Ricardo<sup>4</sup>, Dalosto Sergio D.<sup>3</sup>, Ramos Carlos A.<sup>2</sup>, Rizzi Alberto C.<sup>1</sup>, Brondino Carlos D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Ciudad Universitaria, S3000ZAA Santa Fe, Argentina; <sup>2</sup>Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Río Negro, Argentina; <sup>3</sup>Instituto de Física del Litoral, Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina; <sup>4</sup>Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina

axelkemmerer@hotmail.com

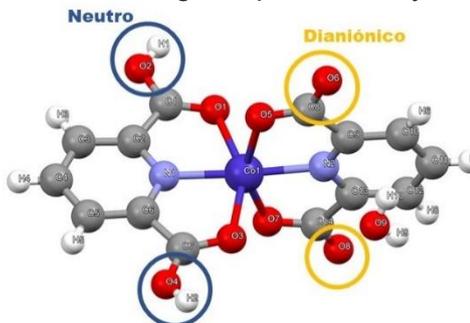
**Introducción.** Los ácidos policarboxílicos se utilizan comúnmente en la síntesis de complejos metálicos paramagnéticos de Co(II), ya que sirven como bloques de construcción de redes iónicas complejas, involucradas en procesos de transferencia de protones. **(1)** Entre los ácidos policarboxílicos, el ácido piridin-2,6-dicarboxílico (pydch<sub>2</sub>) ha despertado un gran interés por su alta afinidad para formar enlaces de hidrógeno fuertes y estar presente en varias actividades biológicas del metabolismo humano. **(2)** Los estudios magnéticos en estos compuestos proveen información sobre la estructura electrónica y las interacciones entre centros metálicos, que permiten establecer correlaciones entre magnetismo y estructura.

En este trabajo se sintetizó y cristalizó un complejo puro de Co(II) con ácido dipicolínico (piridina-2,6-ácido carboxílico) y se generaron sistemas dopados de Co(II) en matrices de Zn(II) con el mismo ligando. Se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética y mediciones de EPR en muestras de polvo para los compuestos, lo que permitió evaluar la naturaleza de las interacciones no covalentes a distintas temperaturas.

**Resultados y conclusiones.** El complejo puro de Co(II) con ácido dipicolínico cristaliza en el grupo espacial monoclinico P2<sub>1</sub>/c (Z=1). El ion Co(II) está coordinado a cuatro átomos de oxígeno carboxílicos, dos átomos de nitrógeno piridínicos, y dos ligandos dianiónicos y dos neutros, dando una geometría octaédrica ligeramente distorsionada, como se observa en la figura. Los espectros de EPR de polvo del compuesto puro de Co(II) son espectros rómbicos típicos de Co(II) de alto espín (S=3/2). Por otro lado, las mediciones magnéticas, los espectros de EPR de polvo y el DRX mostraron un cambio estructural del complejo entre las temperaturas 110-120K. Estos resultados permitieron realizar un análisis detallado de las posibles causas de este comportamiento.

#### Referencias bibliográficas.

- 1) M. Pietrzak, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 296;
- 2) E. Shimizu, et al, *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 1191.





## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DERIVADOS DE TIOFENOS 'NiN<sub>x</sub>S<sub>y</sub>': CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES CATALÍTICAS COMO MODELOS DE HIDROGENASAS

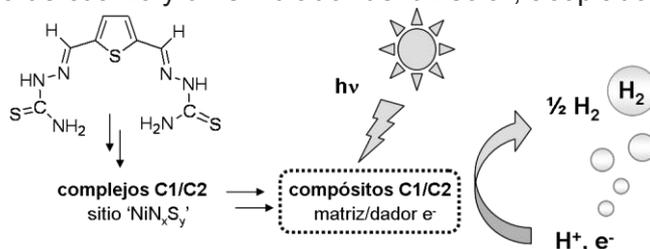
Ledesma Gabriela<sup>a</sup>, Mondino Agustina<sup>a</sup>, Santarelli Andrés<sup>a</sup>, Bortolatto Tanize<sup>b</sup>, Tirloni Bárbara<sup>b</sup> y Schulz Lang Ernesto<sup>b</sup>.

<sup>a</sup>Instituto de Química Rosario (QUIR, CONICET-UNR) Facultad de Cs. Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Argentina; <sup>b</sup>Laboratório de Materiais Inorgânicos, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Brasil.

ledesma@iquir-conicet.gov.ar

**Introducción:** La creciente demanda energética mundial y la disminución del suministro de combustibles fósiles convierten al hidrógeno en uno de los portadores de energía más limpios.<sup>1</sup> Las enzimas hidrogenasas (Hasas), que catalizan la generación de H<sub>2</sub> en condiciones ambientales, establecen un estándar apropiado para diseñar catalizadores basados en metales abundantes y sus modelos miméticos se perfilan como una promesa para la producción de H<sub>2</sub>.<sup>2</sup> El mecanismo de acción de las [NiFe] Hasas involucra procesos redox sobre el centro de Ni mientras que el centro de Fe permanece en el estado de oxidación +II. En este contexto, uno de los enfoques de la investigación se centra en la evaluación de catalizadores de Ni mononucleares y su implicancia en la generación de H<sub>2</sub>.<sup>3</sup>

**Resultados:** A partir de derivados de tiofeno se obtuvieron **C1** y **C2**, nuevos complejos mononucleares de Ni caracterizados por técnicas de ICP-MS, espectroscopía IR y Raman. Para su evaluación como fotocatalizadores para la producción de H<sub>2</sub>, se obtuvieron los compósitos respectivos por inmovilización en TiO<sub>2</sub> y el estudio estructural involucró SEM, EDX y DRX. Para monitorear el H<sub>2</sub> producido, se empleó un reactor fotoquímico de cuarzo y un simulador de luz solar, acoplados a un CG.



**Conclusiones:** Luego de varias transformaciones químicas, se obtuvieron dos nuevos complejos de Ni conteniendo el motivo 'NiN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>'. El análisis preliminar de su capacidad para fotocatalizar la producción de H<sub>2</sub> mostró que ambos compósitos son estables en las condiciones experimentales y que se comportan como activos fotocatalizadores, incluso después de varias horas de irradiación.

#### Referencias

- 1) Mazloomi, K., *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2012**, 16, 3024-3033
- 2) Brooke, E., *Biochemistry* **2017**, 56, 132-142.
- 3) Tard, C., *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2245-2274.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Interacción de Diclofenac con fosfolípidos en interfaz agua/aire.

Manera, Magdalena<sup>1,2</sup>, Juárez Ana Valeria<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dpto de Fisicoquímica - INFIQC, FCQ, UNC. Ala 1, Pab. Argentina. Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.

[magdalena.manera@mi.unc.edu.ar](mailto:magdalenamanager@mi.unc.edu.ar), [vjuarez@unc.edu.ar](mailto:vjuarez@unc.edu.ar)

#### **Introducción.**

Como objetivo general de este trabajo se pretende contribuir al conocimiento del comportamiento de diclofenac en diferentes sistemas, y su interacción con estructuras formadas por fosfolípidos.

#### **Resultados.**

En este trabajo se estudió la interacción de Diclofenac (DFC) con películas de 1,2 Diestearoil-Sn-Glicerol-3-fosfato (DSPA) generadas empleando la técnica de Langmuir-Blodgett y de Gibbs. En el caso de isothermas de Langmuir, se estudió el efecto de distintas concentraciones de DFC en la subfase, así como el efecto del catión de la subfase ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), en ambos casos se observó una expansión de la isoterma a bajas concentraciones de droga y bajas presiones, esto se puede deber a la incorporación del DFC en la monocapa, sin embargo, a medida que aumenta la presión la respuesta observada se asemeja a la de una isoterma de DSPA puro, probablemente por la poca penetración de la droga debido a la repulsión electrostática. Además, se observa un efecto de los cationes en esta interacción, ya que  $\text{Li}^+$  genera films más compactos por su capacidad para neutralizar las cabezas polares del DSPA, lo cual se refleja en la respuesta cuando se encuentra DFC presente en la subfase.

Por otro lado, se realizaron isothermas de compresión inyectando distintas mezclas de DSPA:DFC en la superficie, con  $\text{LiCl}$  como subfase. La presencia del fármaco induce una expansión significativa en la presión superficial de las monocapas. Hay cambios en la presión de colapso, lo que puede deberse a la penetración del fármaco en la zona hidrofóbica del DSPA, disminuyendo la estabilidad de la monocapa anticipando el proceso 2D-3D esperado.

Por otro lado, se realizaron isothermas de adsorción en monocapas ya formadas a diferentes presiones iniciales y subfases acuosa de diferente composición, a partir de la cual se pudo calcular el máximo de presión a la cual DFC puede penetrar la monocapa del fosfolípido, en este caso, 32,3 mN/m y 33,4 mN/m para las subfases con  $\text{Na}^+$  y  $\text{Li}^+$ , respectivamente. También, fue posible calcular  $K_{0,5}$  que representa la concentración de droga requerida para alcanzar la mitad del máximo incremento en  $\Delta\pi$ , 0,25 mM y en el caso del  $\text{Na}^+$  0,03 mM.

#### **Conclusiones.**

-DFC interacciona con DSPA provocando una expansión en la isoterma presión/área molecular cuando se encuentra en la solución de la subfase, sin embargo a áreas pequeñas es expulsado de la interfaz.

-Cuando se realiza la inyección de mezclas DFC+DSPA en la interfaz se observa un marcado efecto de expansión de la isoterma, debido a la inclusión del fármaco en la zona hidrofóbica de la monocapa.

-A partir de los estudios de penetración de DFC en las monocapas ya formadas se puede conocer el valor de  $\pi_{\text{cut-off}}$ , la cual no depende del catión empleado en la subfase. Sin embargo, la concentración para modificar este  $\Delta\pi$  es menor para  $\text{Na}^+$  que para  $\text{Li}^+$ , debido al tipo de monocapa generada en cada caso.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE COLÁGENOS OBTENIDOS DE PIEL DE PALOMETA Y SURUBÍ

Medina Daiana<sup>1</sup>, Acevedo Gómez Antonella<sup>1</sup>, Pellegrini Luciana<sup>2</sup>, Leiva Laura<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LabInPro, IQUIBA-NEA, CONICET, UNNE. Av. Libertad 5470, 3400, Corrientes.

<sup>2</sup>IPROBYQ, CONICET, UNR. Suipacha 531, 2000, Rosario

[daim824@gmail.com](mailto:daim824@gmail.com)

El colágeno es la proteína estructural predominante en animales, componente principal del tejido conectivo, huesos y piel, entre otros. Actualmente es ampliamente utilizado en campos biomédicos. Comúnmente se lo obtiene de fuente bovina y porcina, sin embargo los colágenos porcinos son inaceptables para algunas religiones y los de origen bovino pueden contaminarse con enfermedades priónicas. A partir de estas limitaciones, ha surgido el interés de obtener esta proteína de recursos alternativos. En este trabajo se obtuvo colágeno a partir de piel de *Pygocentrus nattereri* (n.v. palometa) y de *Pseudoplatystoma corruicans* (n.v. surubi), especies abundantes en la cuenca acuícola del NEA. El objetivo fue evaluar la temperatura desnaturalización térmica aceptando que su transformación en gelatina está relacionada con la variación de la viscosidad. Se completó el estudio con análisis por SDS-PAGE y espectrofotometría UV-visible de ambos colágenos obtenidos.

Se lo obtuvo mediante tratamiento con álcali, seguido de extracción ácida (acético (5%, pH 3,6, 24 h) y precipitación salina, finalmente se lo dializó y liofilizó. La desnaturalización del colágeno se evaluó en un viscosímetro de Ostwald. Soluciones de colágeno (0,5% P/V en ácido acético 0,5 M) se incubaron a distintas temperaturas (25° a 45°) durante 30 min y luego se midió el tiempo de escurrimiento. Se calculó la viscosidad específica a cada temperatura y con ella la viscosidad fraccional (FT). A partir de la representación gráfica se estimó la temperatura de desnaturalización ( $T_d$ , temperatura en la cual la desnaturalización se produce en un 50%,  $FT = 0,5$ ).

El proceso extractivo arrojó un rendimiento de 1,71 g y 1,85 g de colágeno / 100 g de piel de palometa y surubí respectivamente. Los colágenos obtenidos mostraron comportamiento similar bajo los estudios realizados. Por SDS-PAGE se obtuvo un perfil de bandas compatibles con las que presenta el colágeno tipo I (bandas  $\alpha$  y  $\beta$ ). El espectro UV-visible mostró un máximo a 238 nm (palometa) y 239 nm (surubí), diferenciándose en la región 240-290 nm donde las  $Abs_{pal}$  son mayores que  $Abs_{sur}$ , indicando composición aminoacídica diferencial entre sendos colágenos. Las  $T_{d_{pal}}$  y  $T_{d_{sur}}$  obtenidas fueron de 35 °C y 34°C respectivamente, siendo similares a la  $T_d$  del colágeno porcino (37°C) y muy cercana a la de colágeno piel de peces de agua dulce, mientras que colágenos de peces marinos tienen  $T_d$  menores a 30°C.

Los resultados de este trabajo arrojan información preliminar de interés, mostrando su potencial aplicación como biomaterial. Debido a la proximidad en las  $T_d$  con colágeno de mamífero, los colágenos aislados podrían emplearse como una alternativa atractiva al colágeno de mamífero para aplicaciones biomédicas y farmacéuticas.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DEL EFECTO DE $\beta$ -CICLODEXTRINA SOBRE LA ACTIVIDAD DE POLIFENOLOXIDASA DE PERA BLANCA DE ARANJUEZ

Melo Gisela, Sancho Matías y Gasull Estela.

Área de Química Física. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. IMIBIO-Conicet. 5700. San Luis.

[gisela22arg@gmail.com](mailto:gisela22arg@gmail.com)

**Introducción:** La Polifenoloxidasas (PFO) es la enzima que produce el pardeamiento enzimático en frutas y vegetales. En la reacción que cataliza, se forman quinonas (pigmentos pardo-marrones) a partir de compuestos fenólicos (sustrato de la enzima), como el 4-tert-butilcatecol (TBC). Las ciclodextrinas (CD) son azúcares macrocíclicos naturales que debido a su estructura forman complejos con compuestos poco solubles en agua, como el TBC. Debido a las pérdidas económicas que ocasiona la acción de la PFO en la industria frutihortícola, se busca constantemente limitar y/o inhibir su acción. Por ello, en el presente trabajo se investigó si la disminución de la actividad enzimática de PFO de Pera Blanca de Aranjuez (PFO<sub>A</sub>) en presencia de  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ CD) se debe a la formación de un complejo de inclusión con el sustrato ( $\beta$ CD-TBC). Con la finalidad de comprobar la formación del mencionado complejo, se determinó su constante ( $K_C$ ) utilizando el método de Higuchi-Connors (1). Además, se obtuvieron los espectros FTIR del complejo  $\beta$ CD-TBC, de las drogas puras y de la mezcla física de ambos en relación 1:1.

**Resultados y Conclusiones:** Del análisis del diagrama de solubilidad de fases se pudo inferir una estequiometría 1:1 para el complejo de inclusión,  $\beta$ CD-TBC, y se obtuvo para la  $K_C$  un valor de  $12899 \pm 1195 \text{ M}^{-1}$ . Observando los FTIR obtenidos, se notaron diferencias entre los espectros de TBC y de  $\beta$ CD-TBC, que además no se podrían atribuir a la mezcla física y/o a la  $\beta$ CD pura. Esto se consideró como evidencia de la formación del complejo de inclusión. Posteriormente, se evaluó el efecto de la  $\beta$ CD sobre la actividad de PFO<sub>A</sub>. Teniendo en cuenta que existe una relación no lineal entre la velocidad de reacción enzimática y la concentración de  $\beta$ CD presente en el medio de reacción, se obtuvo el valor de  $K_C$  utilizando la ecuación de velocidad de Michaelis-Menten modificada (2). Para la aplicación de esta ecuación se utilizaron los valores de  $V_{\text{máx}}$  y  $K_M$  ( $9,36 \text{ mM min}^{-1}$  y  $13,19 \text{ mM}$ , respectivamente) obtenidos a partir de la evaluación de la actividad de PFO<sub>A</sub> frente a TBC en ausencia de  $\beta$ CD. El valor de  $K_C$  fue  $16888 \text{ M}^{-1}$ , similar al obtenido por otros autores. Se pudo observar que al incluir  $\beta$ CD en el medio de reacción, los compuestos fenólicos de la fruta fueron oxidados por PFO<sub>A</sub> a la misma quinona producida en ausencia de  $\beta$ CD. Además, se observó que la velocidad de oxidación ( $\Delta\text{Abs/min}$ ) disminuyó progresivamente a medida que se aumentó la concentración de  $\beta$ CD, evidenciando que el efecto inhibitorio de la actividad enzimática se debe a la formación del complejo de inclusión.

#### Referencias

- 1) Del Valle, E. *Process Biochem.*, **2004**, 39, 1033-1046.
- 2) Orenes Piñero, E. *et. al.*, *J. Mol. Catal. B*, **2007**, 47, 144-148.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DISEÑO Y SÍNTESIS DE NANO-VEHÍCULOS BASADOS EN SÍLICE MESOPOROSA PARA SUMINISTRO DE ENZIMAS EN CÉLULAS

Montero-Oleas, Andrea<sup>1,2</sup>, Bilmes, Sara A<sup>1</sup>, Cattoën, Xavier<sup>2</sup>, Roupioz, Yoann<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, INQUIMAE-CONICET.

<sup>2</sup> Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, Grenoble, France.

<sup>3</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG, SyMMES, Grenoble, France

[andrea.montero-oleas@neel.cnrs.fr](mailto:andrea.montero-oleas@neel.cnrs.fr)

#### Introducción

La investigación en nano-vehículos tiene un gran potencial en biomedicina debido a su capacidad de suministrar drogas en sitios específicos y de forma controlada<sup>1</sup>. En este campo destacan los sistemas basados en partículas mesoporosas de sílice con corazón de oro (Au/mSiO<sub>2</sub>) por su gran capacidad de carga, baja toxicidad y sus propiedades ópticas únicas<sup>2</sup>. El objetivo de este trabajo es el diseño de un nano-vehículo basado en Au/mSiO<sub>2</sub> (Figura I) con poros de tamaño calibrado para alojar una enzima que quede retenida por interacciones de largo alcance, tal que pueda ser liberada dentro de la célula por un estímulo térmico al irradiar el corazón de oro con la frecuencia de resonancia de plasmones superficiales (SPR).

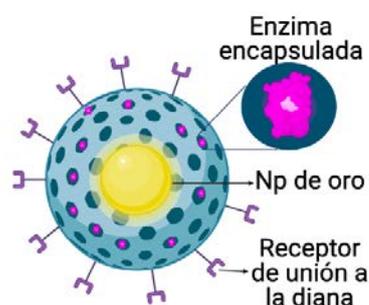


Figura I. Esquema de NP Au/mSiO<sub>2</sub> para suministro de enzimas en células.

#### Resultados

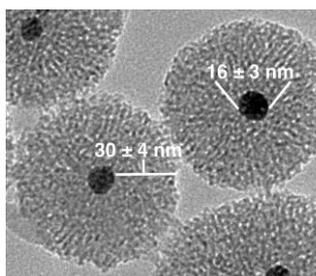


Figura II. Imagen TEM típica de partículas Au/mSiO<sub>2</sub>

Se optimizó una síntesis *one-pot* basada en mesoestructuración con CTAB<sup>3</sup> (Figura II). La cinética del proceso corresponde a una reducción del oro en medio alcalino con simultáneo crecimiento de SiO<sub>2</sub>. Para agrandar los poros se evaluó el uso de un segundo surfactante y de agentes de hinchamiento. El uso de los surfactantes F127 y Brij56 condujo a un aumento del diámetro de los poros. Estas partículas, modificadas con PEI y sin modificar, son capaces de retener la enzima *Horse Radish Peroxidase* (HRP), la cual mantiene su actividad enzimática en ambos casos.

#### Conclusiones

En este trabajo se presenta una estrategia eficiente para la síntesis de nanopartículas Au/mSiO<sub>2</sub> que pueden retener enzimas. Estos resultados constituyen una prometedora primera etapa para el desarrollo de un nano-vehículo que permita la entrega y liberación controlada de enzimas en células.

#### Referencias

- (1) Lim, E.-K.; Kim, T.; Paik, S.; Haam, S.; Huh, Y.-M.; Lee, K.. *Chem. Rev.* **2015**, 115 (1), 327.
- (2) Hanske, C.; Sanz-Ortiz, M. N.; Liz-Marzán, L. M. *Adv. Mater.* **2018**, 30 (27), 1707003.
- (3) Croissant, J.; Zink, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (18), 7628.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISIOLÓGICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE LOS PIGMENTOS FOTOSINTÉTICOS DE LECHUGA (*Lactuca sativa* L.) CRECIDA EN PRESENCIA DE As Y V

Orellana M. A.<sup>1,2</sup>, Cordon G.<sup>1</sup>, Lagorio M. G.<sup>2</sup>, Lavado R. S.<sup>1</sup> y Molina F. V.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Facultad de Agronomía, UBA, Av. San Martín 4453 CABA.

<sup>2</sup> INQUIMAE, Fac. de Cs. Exactas y Nat., UBA. C. Universitaria, Pab. II, CABA.  
orellanab@agro.uba.ar

#### Introducción

En la región chacopampeana se encuentra frecuentemente arsénico (As) en aguas subterráneas, que puede afectar cultivos a través del riego. El vanadio (V), que suele encontrarse junto al As, es un contaminante emergente, y puede competir con el As en su interacción con el suelo. En este trabajo se estudia el efecto de la presencia de As y V (ambos en estado pentavalente) en los suelos sobre lechuga (*Lactuca sativa*). El efecto se evalúa a través de la biomasa y espectroscópicamente a partir del análisis de la fluorescencia de la clorofila y la reflectancia de las hojas. Se utilizaron plantas de lechuga crecidas en macetas durante 90 días, en invernáculo, con diferentes concentraciones de As, V y As+V, respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo en dos tipos de suelos representativos de la región pampeana, uno con pH ácido y otro alcalino (muestreados en las cercanías de la ciudad de Junín, Provincia de Buenos Aires). Se cuantificaron las biomásas de los órganos de las plantas, y los parámetros fotosintéticos por fluorescencia resuelta en el tiempo durante la cosecha de las hojas<sup>1</sup>, y la concentración de pigmentos fotosintéticos en hoja por espectrofotometría<sup>2</sup>.

#### Resultados

Se observa una disminución significativa de la biomasa de la *Lactuca sativa* en presencia de ambos contaminantes.

Analizando la fluorescencia estacionaria (cociente IF680/IF725) se observa una disminución significativa en presencia de V, y en presencia de As+V, principalmente en el suelo ácido, lo que es un indicador de estrés en las plantas. Los resultados de fluorescencia variable consistentemente, muestran estrés en todos los casos en presencia de estos contaminantes.

Por otra parte, la relación clorofila A/B no indica variación en el tamaño de la antena para los tratamientos en el suelo ácido, pero sí un aumento en presencia de V en el suelo alcalino.

#### Conclusiones

En suelos contaminados con As y V se observan efectos de disminución de biomasa y daño en los procesos primarios de la fotosíntesis.

#### Referencias

- 1) Lichtenthaler, H. K., Buschmann, C., Knapp, M., *Photosynthetica*, **2005**, 43, 379-393.
- 2) Sims, D. A., Gamon, J. A. *Remote Sens. Environ.* **2002**, 81, 337-354



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### GENERACIÓN DE GRADIENTES TÉRMICOS EN PELÍCULAS DE POLIELECTROLITOS

Pasquale Miguel<sup>1</sup>, Muzzio Nicolás<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), (Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CONICET), Sucursal 4, Casilla de Correo 16, 1900 La Plata, Argentina.

<sup>2</sup> Department of Biomedical Engineering and Chemical Engineering, The University of Texas at San Antonio, One UTSA Circle, San Antonio, TX 78249, USA. miguelp366@gmail.com

#### Introducción

Los polielectrolitos, tanto naturales o sintéticos, son una de las macromoléculas más utilizadas para la fabricación de sustratos que imitan la matriz extracelular. Así, una superficie puede modificarse fácilmente mediante el ensamblado secuencial “capa a capa” de polielectrolitos de carga opuesta, generando una multicapa con propiedades físicoquímicas controlables en la nanoescala. El tratamiento térmico post-ensamblado de las películas, cambia las propiedades de las películas, y afecta notoriamente las características respecto a la adhesión de varios tipos celulares, pudiendo pasar de superficies no adherentes a adherentes. En esta contribución presentamos resultados de un nuevo diseño experimental para aplicar gradientes de temperaturas.

#### Resultados

Se fabrican películas alternando los polielectrolitos poli-L-lisina y ácido algínico hasta alcanzar 13 monocapas. Posteriormente se aplican gradientes térmicos durante 2 días, mediante un sistema consistente en dos compartimientos de acero de temperatura controlada, uno conectado a un termostato a (50-70 °C) y el otro a un criostato (-15 °C). Ambos compartimientos se encuentran separados por un porta-muestra metálico ubicado verticalmente, y dentro del cual se genera un gradiente quasi-lineal de temperatura que va de 50 a 0 °C en 2 cm. Sobre las muestras con y sin tratamiento térmico se siembran, luego de esterilizar en UV durante 1 h, 15.000 células C2C12 de mioblasto murino.

Las muestras sin tratamiento térmico son antiadherentes para las células ensayadas. Aquellas sometidas al gradiente especificado, exhiben un incremento gradual en la adhesión celular desde la región más fría a la más caliente, donde el área de adhesión es máxima. Se observa además una orientación celular en el sentido del gradiente, indicando que las células son estimuladas a desplazarse.

#### Conclusiones.

La aplicación de gradientes térmicos estables sobre las películas de polielectrolitos permite generar plataformas que pueden ser útiles para la estimulación celular, mediante la generación de gradientes en las propiedades bio-físicoquímicas. La presencia de gradientes en las plataformas celulares resulta de importancia para fabricar modelos de experimentación que sean más parecidos a los sistemas naturales.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANÁLISIS DE INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN COMPLEJOS DE Cu(II) CON ÁCIDO PICOLÍNICO Y DIPICOLÍNICO

Pérez Ana L.<sup>1</sup>, Kemmerer Axel<sup>1</sup>, Ricardo Baggio<sup>4</sup>, Dalosto Sergio D.<sup>3</sup>, Ramos Carlos A.<sup>2</sup>, Passeggi Mario C. G.<sup>1,3</sup>, Rizzi Alberto C.<sup>1</sup>, Brondino Carlos D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Ciudad Universitaria, S3000ZAA Santa Fe, Argentina; <sup>2</sup>Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Río Negro, Argentina; <sup>3</sup>Instituto de Física del Litoral, Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina; <sup>4</sup>Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina

laura24\_89@hotmail.com

**Introducción.** El estudio de la estructura electrónica y las propiedades magnéticas de compuestos de metales de transición paramagnéticos, como Cu(II) y Co(II), es un área que tiene relevancia en química bioinorgánica (Kim y col., 2004) y magnetismo molecular (Mrozinski, 2005), ya que forman parte de muchos sistemas biológicos de importancia central en la naturaleza y además presentan aplicación como materiales magnéticos moleculares, área que se está desarrollando ampliamente en la actualidad. La espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), especialmente aplicada a monocristales, es muy útil para relacionar el magnetismo con la estructura de los caminos químicos que comunican los iones en la red cristalina. Esta información es relevante ya que puede extenderse al estudio de procesos de transferencia electrónica en enzimas redox.

En este trabajo se sintetizaron y cristalizaron un complejo puro de Cu(II) con ácido picolínico [CuPic] y un complejo puro de Cu(II) con ácido Dipicolínico [CuDipic].

#### Resultados y Conclusiones.

CuPic cristaliza en el sistema triclínico  $P\bar{1}$ ,  $Z=1$  y CuDipic cristaliza en el sistema monoclínico  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ . Estos sistemas son indudablemente 1D desde un punto de vista estructural.

Se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética y mediciones de EPR en muestras de polvo y monocristal para los compuestos, junto con cálculos computacionales, lo que permitió evaluar interacciones magnéticas entre los centros metálicos y revelar la dimensionalidad magnética de ambos compuestos.

Las mediciones de susceptibilidad magnética muestran un comportamiento de Curie-Weiss, que indican la presencia de interacciones de intercambio entre iones Cu(II) en la red cristalina. Particularmente, CuPic muestra una transición ferromagnética  $\rightarrow$  antiferromagnética inesperada a bajas temperaturas.

#### Referencias

- 1) Kim, E., et al, *Chem. Rev.* **2004**, 104 (58), 1077-1133.
- 2) Mrozinski, J., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249 (15), 2534–2548.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE ESPECTROFOTOMETRIA FTIR DE TUMORES PRIMARIOS MALIGNOS CUTÁNEOS

Raffaelli, Rocio<sup>1</sup>, Croce, Adela E.<sup>2</sup>, Lima, Cassio<sup>3</sup>, Zzell, Denise<sup>3</sup>, y Croce, María V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CINIBA, Facultad de Ciencias Médicas, Universidad Nacional de La Plata.

<sup>2</sup>INIFTA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, La Plata (1900), Argentina.

<sup>3</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, San Pablo 05508-000, Brasil.

acroce@inifta.unlp.edu.ar

**Introducción.** Los tumores primarios de la piel, el carcinoma de células basales (BCC), el carcinoma de células escamosas (SCC) y el melanoma, representan un tercio del total de las neoplasias en el ser humano y están en íntima relación con la exposición a la luz ultravioleta. La espectroscopia vibracional resulta un método auxiliar de diagnóstico, que configura una técnica no invasiva. El objetivo de este trabajo es identificar características diferenciales entre tejidos cutáneos normales y neoplásicos malignos y éstos entre sí mediante espectrofotometría FTIR.

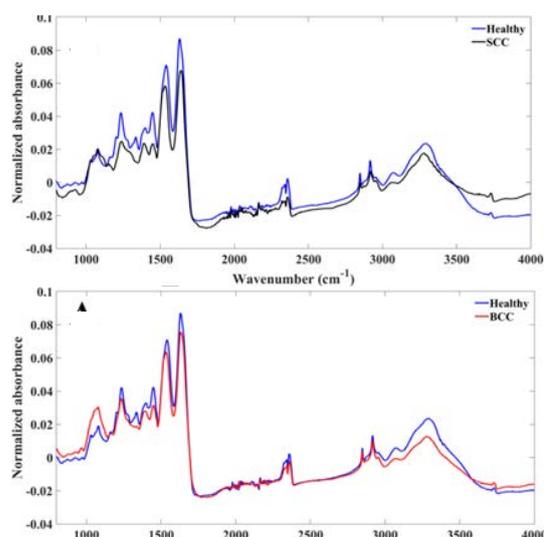
**Materiales y métodos.** Se estudiaron biopsias incluidas en parafina de tumores primarios malignos cutáneos, BCC, SCC y muestras de piel sana como control.

Se empleó la técnica de FTIR a frecuencias 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  usando un accesorio de ATR con cristal de diamante acoplado a un sistema Thermo Nicolet 6700 FTIR (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). Se registraron los espectros de las muestras con una resolución espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 100 barridos por espectro.

**Resultados.** Se asignaron las bandas correspondientes (en  $\text{cm}^{-1}$ ) a los siguientes componentes: glicógeno (1030), fosfato (sym.) y glicógeno (1082), glicógeno (1200), fosfato (asym.) y colágeno (1234), colágeno (1281), y colágeno (1338), amida II (1560), amida I (1630 y 1664).

Se calcularon los promedios de los espectros obtenidos entre 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  para muestras de piel sana, BCC y SCC. En las figuras se observa que en ambos tipos de cáncer la intensidad de absorción de todas las bandas disminuye con respecto al tejido sano, excepto las bandas comprendidas entre 1000 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  para BCC.

Este estudio se completará con un análisis estadístico de componentes principales (PCA) que se realizará sobre las derivadas segundas en la región comprendida entre 900  $\text{cm}^{-1}$  y 1800  $\text{cm}^{-1}$  para extraer la información biológica que proveen los espectros FTIR.





## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y MAGNÉTICAS DEL COMPLEJO Co(II)-tda-phen (tda: ácido tiodiacético, phen = fenantrolina)

Rey Marilyn A.<sup>1</sup>, Pérez Ana L.<sup>1</sup>, Kemmerer Axel<sup>1</sup>, Dalosto Sergio D.<sup>2</sup>, Ramos Carlos A.<sup>3</sup>, Sebastián Suárez<sup>4</sup>, Rizzi Alberto C.<sup>1</sup>, Brondino Carlos D.<sup>1</sup>

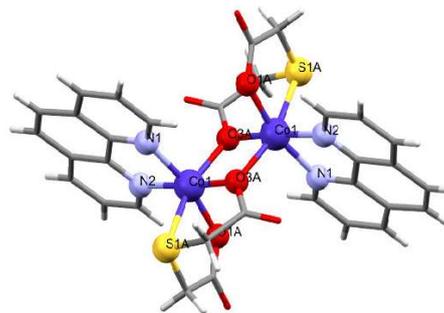
<sup>1</sup> Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Ciudad Universitaria, S3000ZAA Santa Fe, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Física del Litoral, Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina. <sup>3</sup> Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Río Negro, Argentina. <sup>4</sup> Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina.

mrey@fbc.unl.edu.ar

**Introducción.** El Co(II) es un ión de transición  $3d^7$  que puede presentarse bajo la forma de bajo ( $S=1/2$ ) o alto spin ( $S=3/2$ ). Dado que sus propiedades espectroscópicas son muy sensibles a su entorno de coordinación, Co(II) de alto spin es un buen candidato para preparar complejos inorgánicos simples que sirvan para entender las propiedades electrónicas y magnéticas como así también las interacciones de intercambio  $J$  en sistemas que contienen este tipo de metales de transición (1). La evaluación de estas propiedades es importante pues permite evaluar la capacidad de un camino químico para efectuar deslocalización electrónica y entender sistemas más complejos como son las enzimas redox y las proteínas de transferencia electrónica. En este trabajo se sintetizó y cristalizó un complejo dimérico puro de Co(II) con ácido tiodiacético y fenantrolina, y también se generaron sistemas dopados en matrices de Zn(II) utilizando el mismo ligando. Se realizaron mediciones magnéticas y de EPR en muestras de polvo, lo que permitió evaluar propiedades electrónicas del ión Co(II).

**Resultados y conclusiones.** El compuesto puro  $[\text{Co}(\text{tda})(\text{phen})]_2 \cdot \text{H}_2\text{tda}$  cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $C2/c$ ,  $Z=4$ . La estructura cristalina consiste en un dímero de centros simétricos de iones Co(II) separados por una distancia de 3,216 Å y unidos por dos puentes  $\mu\text{-O}$ . Cada átomo de Co(II) se encuentra en un entorno octaédrico distorsionado. Los resultados obtenidos por EPR de polvo para el compuesto puro muestran un espectro típico de un dímero de Co(II) de alto spin con ausencia de estructura hiperfina, lo cual indica la presencia de interacciones de intercambio entre iones Co(II).



### Referencias

- 1) Rizzi et al, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 4409-4416.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN, INMOVILIZACIÓN Y ESTUDIOS DE ACTIVIDAD SUPERÓXIDO DISMUTASA DE COMPLEJOS DE COBRE

Richezzi, Micaela<sup>1</sup>, Palopoli, Claudia<sup>1</sup> y Signorella, Sandra<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Química Rosario, CONICET. Suipacha 570, S2002LRK, Rosario, Argentina. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR. Suipacha 531, S2002LRK, Rosario, Argentina  
richezzi@iquir-conicet.gov.ar

**Introducción:** Las superóxido dismutasas (SOD) son enzimas que catalizan la conversión del radical  $O_2^-$  en  $O_2$  y  $H_2O_2$ . Con el objetivo de combatir el estrés oxidativo, se han investigado compuestos miméticos. Si bien han mostrado numerosas ventajas, son propensos a sufrir hidrólisis o disociación del átomo metálico en solución. Para evitar esto, los catalizadores pueden inmovilizarse en soportes sólidos. La cicloadición [3+2] azida-alquino, también conocida como “click chemistry”, es una opción promisoriosa para la unión covalente de los miméticos al soporte<sup>1</sup>. Con esto en mente, se unió covalentemente a sílica mesoporosa funcionalizada un complejo de Cu(II) con un ligando alquinílico y se comparó su estabilidad y actividad SOD con la del complejo libre.

**Resultados y Conclusiones:** Se obtuvo un ligando alquinílico (L1) mediante la reducción de N,N-bis(piridin-2-ilmetil)propano-1,3-diamina (L2) y posterior adición de grupos propargilo. Se sintetizaron y caracterizaron dos complejos mononucleares: uno “clickable”, Cu(II)-L1 (C1), y Cu(II)-L2 (C2). El complejo C2 se inmovilizó sobre sílica mesoporosa SBA-15 por intercambio iónico. Para el anclaje covalente de C1, la sílica se funcionalizó con (3-bromopropil)triclorsilano, seguido por adición del grupo azida, reacción “click” con el ligando empleando  $CuBr(PPh_3)_3$  como catalizador y formación del complejo in-situ.

Se evaluó la actividad SOD de los complejos en solución e inmovilizados. En solución, los valores de  $k_{cat}$  para C1 y C2 fueron  $1,26 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$  y  $3,60 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$ , respectivamente, mostrando que la diamina mejora considerablemente la eficiencia catalítica. La inserción de C2 por intercambio iónico en los canales de SBA-15 incrementó la actividad SOD del complejo ( $k_{cat} = 6,88 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$ ) mientras que el anclaje covalente de C1 sobre la sílica retuvo la actividad ( $k_{cat} = 1,34 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$ ). Esto parece indicar que el intercambio de protones de los grupos silanol por el catión complejo activa al metal mejorando su performance para dismutar  $O_2^-$ .



#### Referencias

Chaignon, J., *RSC Advances*, **2017**, 7 (28), 17336-17345.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### TERMODINÁMICA DE SORCIÓN DE AGUA EN MATRICES LIPÍDICAS DE FOSFATIDILCOLINAS EN DIFERENTES ESTADOS EVALUADOS POR FTIR-ATR.

A. S. Rosa<sup>1</sup>, E. A. Disalvo y <sup>1</sup>M. A. Frías<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Laboratorio de Biointerfases y Sistemas Biomiméticos-CIBAAL-UNSE-CONICET  
\*sebarosa007@hotmail.com;disalvoanibal@yahoo.com.ar;marafrias@hotmail.com

Introducción: Las características de absorción de agua reflejan la composición química y estructural de las membranas lipídicas y la temperatura a la que tiene lugar la hidratación. Los cambios en las características de sorción con la temperatura y el nivel de hidratación sugieren que el agua induce cambios estructurales que pueden confirmarse mediante técnicas FTIR-ATR<sup>1</sup>. Diferentes fosfolípidos asocian agua en modos particulares de acuerdo con sus estructuras; esto puede producir una modulación del empaquetamiento e hidratación adecuada para la incorporación de aminoácidos, péptidos y enzimas. La absorción de agua en lípidos puede tener lugar en diferentes sitios caracterizados por diferentes afinidades: unión fuerte relacionada con los grupos fosfato y carbonilo y más débil relacionada con el agua confinada entre las cadenas acílicas.

Resultados: Se determinaron las isotermas de sorción de agua para DPPC y 16:1 ( $\Delta 9$  cis)PC, en estado gel y líquido cristalino, respectivamente. El análisis espectroscópico muestra distintas respuestas de los diferentes sitios de sorción a lo largo del proceso según el estado de la membrana. Los datos se ajustaron utilizando el modelo de sorción de D'Arcy Watt para cada uno de los sitios de hidratación, como  $\text{PO}_2^-$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CO}$  y se compararon los parámetros de los sitios de unión (Figura 1).

Conclusión: Los parámetros termodinámicos indican que la respuesta de la estructura de los distintos grupos funcionales y del agua es particularmente específica para cada lípido.

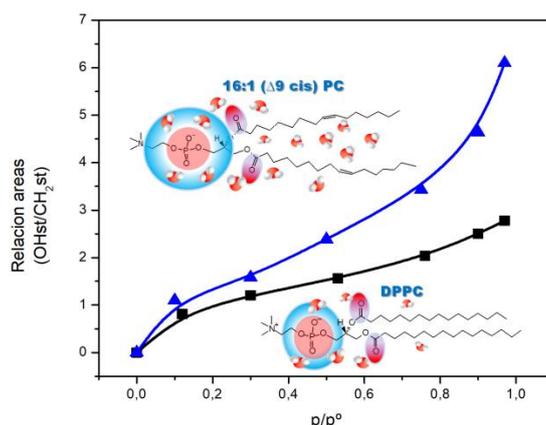


Figura 1\_ Isoterma de sorción de agua obtenida por espectroscopia FTIR-ATR para DPPC (estado gel) y 16:1 PC (estado líquido cristalino) a 25°C.

1 A. S. Rosa, A. C. Cutro, M. A. Frías, & E. A. Disalvo. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(52), 15844-15847. (2015) 2 Rosa, A. S., Cejas, J. P., Disalvo, E. A., & Frías, M. A. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2019.03.018>



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTOS DE LA DINAMICA PROTEICA EN LA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA HETEROGENEA DE METALOPROTEINAS EN MEDIOS DE ALTA VISCOSIDAD

Jonathan Szuster<sup>1</sup>, María C. Santalla<sup>1</sup>, Ulises A. Zitare<sup>1</sup>, Marcos N. Morgada<sup>2</sup>, Alejandro J. Vila<sup>2</sup> y Daniel H. Murgida<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>DQIAyQF and INQUIMAE (CONICET-UBA), FCEyN, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. 2, piso 1, C1428EHA-Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>IBR, FCByF, Universidad Nacional de Rosario-CONICET, Rosario, Argentina.

E-mail: jony.szuster@gmail.com; celessantalla@gmail.com.

#### Introducción

En este trabajo reportamos sobre la influencia de altas viscosidades del medio sobre la dinámica proteica y su impacto sobre la reacción de transferencia electrónica (TE). Investigamos el comportamiento de metaloproteínas con centros de cobre tipo 1 y cobre A ( $\text{Cu}_A$ ), sobre electrodos de oro recubiertos con monocapas autoensambladas inmersos en mezclas de líquido iónico-agua de distinta composición. Esto nos permitió modificar la viscosidad del medio alcanzando valores del orden de los 1000cP, mientras se garantiza la conductividad eléctrica. Se empleó voltametría cíclica para obtener la constante de TE ( $k_{ET}$ ) y a partir de su dependencia con la temperatura, se estimaron las energías libres de activación ( $\Delta G_{App}$ ).

#### Resultados

Estimamos los valores de  $\Delta G_{App}$  en función de la viscosidad manteniendo el acoplamiento electrónico ( $H_{AB}$ ) constante. Se eligieron condiciones que garantizan un régimen de TE no adiabático, es decir, una distancia de tuneleo de 24Å. Observamos un incremento sigmoideo del  $\Delta G_{App}$  en función del logaritmo de la viscosidad del medio, alcanzándose un valor máximo de (0,12±0,01) eV en el *plateau* el que es aproximadamente un 70% mayor que el valor reportado previamente, (0,07±0,01) eV, correspondiente a solución acuosa (visc. 1cP). La importancia de estas observaciones radica en el paralelismo que puede trazarse entre estos resultados y aquellos reportados previamente a viscosidad constante y acoplamiento electrónico variable<sup>1</sup>.

#### Conclusiones

Estos resultados fueron analizados en el marco de la nueva teoría de TE propuesta por Matyushov sugiriendo un régimen de control friccional de TE.<sup>2</sup>

#### Referencias

- 1) Zitare, U. A.; Szuster, J.; Santalla, M. C.; Morgada, M. N.; Vila, A. J.; Murgida, D. H. *Electrochimica Acta* **2020**, *342*, 136095.
- 2) Matyushov, D. V. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123* (34), 7290–7301.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACIÓN ESPECTROELECTROQUÍMICA DE DYE DECOLORIZING PEROXIDASES

Scocoza, Magali<sup>1</sup>, Martins, Ligia O.<sup>2</sup> y Murgida, Daniel H.<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física – INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires – CONICET, Buenos Aires Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Tecnología Química e Biológica; Universidade Nova de Lisboa, Oeiras, Portugal.

MagaliScocoza@gmail.com

#### Introducción

Las *Dye Decolourising Peroxidases* (DyPs) son una nueva familia de hemoperoxidasas que presentan actividad hidrolítica y oxidativa. Estas enzimas presentan numerosas aplicaciones biotecnológicas interesantes debido a su estabilidad superior frente a peroxidases de plantas o animales, su actividad óptima a pHs bajos y su capacidad única de aceptar distintos sustratos, incluyendo numerosos compuestos de gran tamaño que no son capaces de ingresar al sitio activo. Esta última característica se puede explicar proponiendo un camino de transferencia electrónica (TE) de largo alcance que conecte el grupo hemo con residuos de superficie.

#### Resultados

En primer lugar, reportamos la inmovilización de DyPs de dos organismos distintos (*Pseudomonas putida* y *Bacillus subtilis*; PpDyP and BsDyP, respectivamente) en electrodos funcionalizados preservando estructura y actividad y maximizando la comunicación electrónica. PpDyP y BsDyP fueron adsorbidas sobre monocapas autoensambladas (SAMs) de alcanotioles  $\omega$ -funcionalizados con aminos y carboxilatos, respectivamente. Las enzimas inmovilizadas fueron caracterizadas mediante espectroelectroquímica Raman Resonante intensificada por superficie (SERRS), que brinda información sobre estado de spin, coordinación y redox del grupo hemo.

Además, experimentos de espectroelectroquímica con detección SERRS mostraron TE directa, mientras que se observó mediante voltametría cíclica y cronoamperometría que ambas enzimas inmovilizadas presentan actividad electrocatalítica. Ambos son suprimidos para valores de pH por encima de 6,5 debido a una mayor proporción de especies de bajo espin frente a especies de alto espin.

#### Conclusiones

El trabajo presentado permite el estudio de dos *Dye Decolourising Peroxidases* en interfaces biomiméticas, donde reportamos una buena comunicación con el electrodo y sin pérdida de actividad electrocatalítica. Además, las distintas poblaciones de espin influyen en la actividad catalítica y transferencia electrónica de las enzimas.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

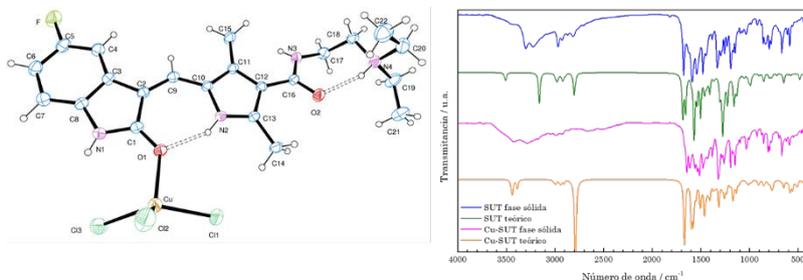
### ESTUDIO DE UN COMPLEJO DE COBRE(II) CON SUNITINIB: CARACTERIZACIÓN EN FASE SÓLIDA, EN SOLUCIÓN Y ANÁLISIS DFT

Tarasi Facundo<sup>1</sup>, Lanza Priscila<sup>1</sup>, León Ignacio<sup>2</sup>, Piro Oscar<sup>3</sup>, Echeverría Gustavo<sup>3</sup>, Almaraz Alejandra<sup>1</sup> e Islas Soledad<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dpto. de Química y Bioquímica- FCEyN- UNMdP- Funes 3350 (7600 Mar del Plata). <sup>2</sup>CEQUINOR (UNLP-CIC-CONICET) Bv. 120 1465 (1900 La Plata). <sup>3</sup>Instituto IFLP (CONICET-CCT La Plata) 49 y 115 (1900 La Plata). msislas@mdp.edu.ar

**Introducción:** El sunitinib (SUT), es una molécula pequeña que actúa evitando la proliferación de células tumorales y de la angiogénesis<sup>1</sup>. Además, se ha observado que ciertas drogas basadas en cobre(II) mostraron gran potencial antitumoral y menores efectos colaterales que otros fármacos comúnmente usados<sup>2</sup>. Por esta razón, en este trabajo, se busca obtener y caracterizar un complejo de Cu(II) y sunitinib (CuSUT).

**Resultados:** El complejo se obtuvo a partir de la mezcla  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y SUT en acetona (relación Cu:SUT 5:1). Se obtuvo un monocristal cuya estructura se determinó mediante DRX. Adicionalmente, en fase sólida se caracterizó por espectroscopías FTIR, Raman, UV-Vis y EPR. El complejo hallado fue  $\text{Cu}(\text{SUTH})\text{Cl}_3$  (donde SUTH corresponde al catión protonado del SUT), tratándose de una especie neutra. El ion Cu(II) se encuentra coordinado tetraédricamente por tres cloruros y un átomo de O del grupo carbonilo correspondiente al anillo oxindólico del ligando SUTH. En solución de DMSO el complejo se caracterizó mediante UV-Vis, <sup>1</sup>H-RMN y EPR. En este caso se observó que el complejo es inestable en solución, obteniéndose espectros similares al Cu(II) o SUT libre en ese solvente. Por último, se realizó el estudio de las interacciones no covalentes utilizando cálculos DFT al nivel CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)+LANL2DZ; a su vez, también se simularon los espectros FTIR teóricos para compararlos con los experimentales, observándose variaciones respecto del SUT principalmente en la región de 3700 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  (protonación del grupo amino del sunitinib en el complejo) y corrimientos en la zona de 1700 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  (modificaciones en los modos vibracionales de estiramiento de los grupos carbonilo, y enlaces C=C y C=N en los sistemas aromáticos).



**Conclusiones:** El complejo cristalino CuSUT obtenido fue caracterizado en fase sólida, y pudieron ser analizadas las interacciones no-covalentes mediante cálculos DFT. Se espera a futuro avanzar en el encapsulamiento del compuesto para poder aumentar su estabilidad en solución.

#### Referencias:

- 1) Faivre, S. *et al.* *E. Nat. Rev. Drug Discov.* **2007**, 6(9), 734-745.
- 2) Santini, C. *et al.* *Chem. Rev.* **2014**, 114(1), 815-862



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOFERTILIZANTES: IMPACTO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA EN LA ACTIVIDAD FOTOSINTÉTICA DE PLANTAS.

Torres Rocio<sup>1,2</sup>, Diz Virginia E<sup>2</sup> y Lagorio M. Gabriela<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>CONICET, Universidad de Buenos Aires, INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Dpto. de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Ciudad Universitaria. Pabellón II, 1er piso, C1428EHA, Buenos Aires, Argentina  
[rtorres@qi.fcen.uba.ar](mailto:rtorres@qi.fcen.uba.ar)

**Introducción:** La luz absorbida por una hoja se colecta y se transfiere al centro de reacción del fotosistema II (RC-PSII), donde puede iniciar la fotosíntesis, disiparse como calor o emitirse como fluorescencia. De esta forma, la fluorescencia de la clorofila brinda información sobre la fotosíntesis y el estado fisiológico de las plantas.<sup>1</sup> En la actualidad, la acción potencial de las nanopartículas en los sistemas naturales es relevante.<sup>2</sup> En este trabajo se evaluó el efecto de nanopartículas de magnetita (NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) en hojas, mediante el estudio de sus propiedades ópticas y fotoquímicas.

**Resultados:** Se sintetizaron NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de acuerdo con Sun et al.<sup>3</sup>, y se caracterizaron por SEM, TEM, FTIR, DRX y VSM, obteniéndose NP de 10 ± 2 nm de diámetro con alta magnetización y pureza. Se rociaron hojas de *A. hybridus* con suspensiones de 0 (control), 10, 100 y 1000 ppm de NP. Posteriormente, se registraron los espectros de fluorescencia y reflectancia, y la fluorescencia variable de clorofila (transiente OJIP y cinética de Kautsky) durante 5-7 días. No se observaron cambios en la distribución espectral de la fluorescencia de hojas. Se observó un aumento en la concentración de clorofila total en las hojas tratadas.<sup>4</sup> Además, los rendimientos cuánticos asociados con la tasa de transporte de electrones fotosintéticos mejoraron después del tratamiento. A 1000 ppm NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, el rendimiento cuántico máximo aumentó un 35% y el rendimiento cuántico no-fotoquímico disminuyó un 38% en comparación con el control. También se observó un aumento significativo en la cantidad de RC-PSII activos por antena en presencia de NP. Los cambios observados fueron dependientes de la concentración de NP.

**Conclusiones:** El tratamiento con NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> provocó un aumento de los rendimientos cuánticos fotosintéticos y de transporte electrónico. Esto también se manifestó en un aumento de la concentración de clorofila y la cantidad de RC-PSII activos. Estos cambios positivos posibilitan el uso de las NP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como nanofertilizantes en plantas.

#### Referencias:

- 1 Maxwell K., Johnson G., J. Exp. Bot. **2000**, 51, 659.
- 2 Rastogi A., Zivcak M., et al., Front. Chem. **2017**, 5, 78.
- 3 Sun, S.; Zeng, H.; J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 8204.
- 4 Kalaji H., Schansker G., et al. Photosynth. Res. **2014**, 122, 121.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### COMPORTAMIENTO DE TRIFLUOROETIL (METILSULFONILO), TFMSMS: CON LIPOSOMAS DE DPPC Y CON CEPAS BACTERIANAS

Galván, J. E.<sup>1</sup>, R. Cobos Picot<sup>1</sup>, R. D. I. Molina<sup>2</sup>, M.E. Arena<sup>2</sup>, Tuttolomondo, M. E.<sup>1,2</sup>, Ben Altabef A.<sup>1</sup> y Díaz, S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INQUINOA-CONICET, Fac. de Bioqca., Qca. y Farmacia, UNT, R. Argentina.

<sup>2</sup>INBIOFAL-CONICET (Instituto de Biotecnología Farmacéutica y Alimentaria) Universidad Nacional de Tucumán, R. Argentina.

jorgegalvanqca@gmail.com

**Introducción:** Los usos erróneo y excesivo de antibióticos y desinfectantes provocan el desarrollo de bacterias resistentes a los tratamientos clínicos y de desinfección. Se sabe que la formación de biofilm, una película biológica, que impide el contacto de bacterias y sustancias, se agrega al medio y por lo tanto disminuye la efectividad de los agentes antimicrobianos. Tradicionalmente se consideró que los lípidos desempeñan un papel bastante inespecífico en los sistemas biológicos, siendo muy simples en comparación con los asignados a proteínas y genes. El Metansulfonato de Trifluoroetil (metilsulfonilo), TFMSMS, es un compuesto derivado del Clomesone<sup>1</sup> y ambos compuestos tienen interés biológico debido a que son agentes alquilantes que pueden reaccionar con los centros nucleofílicos de macromoléculas biológicas, específicamente actúan en las moléculas de ADN donde pueden fijarse ya sea en los heterociclos o en los grupos fosfato.

**Resultados:** El objetivo consistió en analizar la estabilidad de las bicapas de fosfolípidos inducidas por el TFMSMS y caracterizar el papel de éste en la modificación de la topología e hidratación de la membrana lipídica<sup>2</sup>. Las interacciones se estudiaron con vesículas multilamelares de dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC), en estados gel (30 °C) y líquido cristalino (50 °C), realizando estudios experimentales mediante espectroscopias de infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) y Raman y Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC. Asimismo se probó la capacidad del TFMSMS de inhibir el crecimiento de tres bacterias: *P. aeruginosa* PA14, *P. aeruginosa* PAO1 y *Staphylococcus aureus* 6538.

**Conclusiones** Se puede inferir que la adición de TFMSMS altera la fluidez de la membrana lipídica (orden de las cadenas hidrocarbonadas). La temperatura de transición de fase  $T_m$  del complejo TFMSMS: DPPC cambió levemente hacia menores valores con respecto al lípido puro, estabilizando la fase líquido cristalino. Se observó un paulatino ascenso en el número de *gauche* conformeros a medida que aumenta la concentración de TFMSMS, así las cadenas hidrocarbonadas tendrían mayor libertad de movimiento. El TFMSMS es capaz de inhibir en un valor estadísticamente significativo el crecimiento de las tres bacterias en estudio.

**Referencias:** **1)** J. E. Galván, M. E. Defonsi Lestard, O. E. Piro, G. Echeverría, R. D. I. Molina, M. E. Arena, S. E. Ulic, M. E. Tuttolomondo, A. Ben Altabef, *New J. Chem.*, 2018, 42, 11073-11084. **2)** Defonsi Lestard, M. E.; Díaz, S. B.; Tuttolomondo, M. E.; Sánchez Cortez, S.; Puiatti, M.; Pierini, A. B.; Ben Altabef, A. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012, 97, 479-48

# QUÍMICA INORGÁNICA

COMPUESTOS COVALENTES,  
COMPUESTOS DE  
COORDINACIÓN Y COMPUESTOS  
ORGANOMETÁLICOS



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CORROLES DE COBALTO. CARACTERIZACION FISICOQUIMICA Y CATALISIS DE OXIDACION DE AGUA

Neuman, Nicolás I.<sup>1,2</sup>, Vaillard, Santiago<sup>1</sup>, Doctorovich, Fabio<sup>3</sup> y Sarkar, Biprajit<sup>2</sup>.

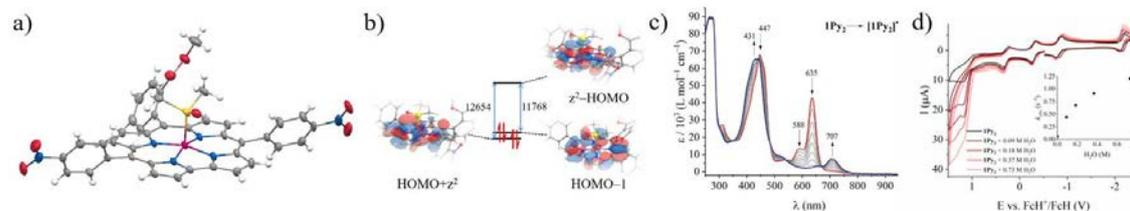
1) INTEC, UNL-CONICET, CCT-CONICET Santa Fe, Paraje El Pozo, Santa Fe, Argentina. 2) Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Stuttgart, Alemania. 3) DQIAyQF/INQUIMAE-CONICET. FCEN; UBA. Ciudad Universitaria; Pabellón II; Buenos Aires (C1428EHA); Argentina  
nneuman@intec.unl.edu.ar

#### Introducción

Los corrolatos de cobalto han sido estudiados como catalizadores para oxidación de H<sub>2</sub>O, evolución de H<sub>2</sub>, reducción de CO<sub>2</sub>, entre otras reacciones. Estos complejos presentan ricas propiedades espectroscópicas y electroquímicas, las cuales son moduladas por los ligandos apicales del centro metálico.

#### Resultados y Conclusiones

En este trabajo analizamos la estructura cristalina, propiedades espectroscópicas (UV-Vis y EPR), (espectro)electroquímicas, y la estructura electrónica de dos corrolatos (5,15-bis(4-metilcarboxifenil)-10-(2-metilcarboxifenil)corrol, **H<sub>3</sub>L1**, y 5,15-bis(4-nitrofenil)-10-(2-metilcarboxifenil)corrol, **H<sub>3</sub>L2**) de cobalto con ligando apical piridina, **1Py<sub>2</sub>** y **2Py<sub>2</sub>**,<sup>1</sup> y uno con ligando apical DMSO, **2DMSO**<sup>2</sup> (Figura 1). Los complejos con Py fueron estudiados como catalizadores de oxidación de agua (TOF = 1.86 s<sup>-1</sup>), demostrando que la tercera oxidación es activa. El complejo **2DMSO** es el primer metalocorrol para el cual se ha determinado su estructura cristalina con DMSO como ligando apical, demostrando además que el DMSO se une a través del átomo de S. A través de cálculos de función de onda multiconfiguracionales (CASSCF/NEVPT2), demostramos que la estructura electrónica de este compuesto puede ser descrita como Co(III) de bajo spin, y el corrol actúa como ligando inocente, a diferencia de lo asumido previamente para otros corrolatos de cobalto con DMSO.



**Figura 1.** Estructura cristalina de **2DMSO** (a). Orbitales frontera de **2DMSO** calculados por CASSCF/NEVPT2, (b) espectroelectroquímica UV-Vis-NIR (c) y estudios de oxidación de H<sub>2</sub>O (d) de **1Py<sub>2</sub>**.

#### Referencias

- 1) Neuman, N. I. *et al.*, *Inorganic Chemistry*, **2020**, 59, 22, 16622-16634.
- 2) Neuman, N. I. *et al.*, *Chem. Eur J*, enviado



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CATALIZADORES A BASE DE Pd y Rh SOPORTADOS SOBRE CARBÓN PROVENIENTE DE LA INDUSTRIA AGRÍCOLA PARA LA ELIMINACION DE OXOANIONES EN AGUAS DE CONSUMO HUMANO

Peroni, Belén<sup>1,2,\*</sup>; Fermanelli, Carla<sup>3</sup>; Casella, Mónica<sup>2</sup>; Rodríguez, Calén<sup>1</sup>; Saux, Clara<sup>3</sup>; Jaworski, María<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA, CCT CONICET- La Plata, UNLP, CICPBA). Calle 47 N° 257, 1900 La Plata, Buenos Aires

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería (UNLP), 47 N° 257. La Plata. Argentina

<sup>3</sup>Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) CONICET-UTN Regional Córdoba. Maestro López esq Cruz Roja (5016) Córdoba

\*belen.peroni@ing.unlp.edu.ar

La OMS (Guía de la OMS para la calidad del agua potable, WHO, 2017) recomienda reducir a bajas concentraciones el  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{BrO}_3^-$  en aguas de consumo ya que pueden generar problemas de salud. El objetivo del presente estudio es proponer una alternativa para el tratamiento de agua contaminada con oxoaniones desarrollando catalizadores heterogéneos, revalorizando desechos agrícolas y por ende disminuyendo el volumen de los mismos. La producción de maní en la provincia de Córdoba genera altas cantidades de cáscara como desecho, la que resulta en un potente precursor de carbón activado.

Para el desarrollo de este trabajo se sintetizó carbón activado obtenido por pirolisis a partir de cáscara de maní  $C_m$  ("Lorenzati, Ruetsch y Cia.", Ticino, Córdoba, Argentina) y se realizó una comparación de sus propiedades estructurales con carbón comercial  $C_c$  (Norit) mediante las técnicas FT-IR, BET, TG, TPR y microscopía SEM-EDX. Se observó que ambos materiales son altamente porosos y poseen una elevada área superficial ( $S_{\text{BET}}$   $C_m$ : 872m<sup>2</sup>/g,  $C_c$ : 984 m<sup>2</sup>/g). Además, son estables hasta 600°C.

Con ambos carbones se prepararon catalizadores a base de Pd y Rh como fase activa y se evaluaron en la eliminación de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{BrO}_3^-$  en agua empleando  $\text{H}_2$  como agente reductor (Tabla 1).

**Tabla 1.** Resultados de la eliminación (X%) de aniones

Catalizador	Fase activa	X <sub>NO3</sub> -%	X <sub>NO2</sub> -%	X <sub>BrO3</sub> -%
PdCu/ $C_m$	1 wt% Pd, 0.3 wt% Cu	10	23	36
PdCu/ $C_c$	1 wt% Pd, 0.3 wt% Cu	12	30	50
5PdCu/ $C_c$	5 wt% Pd, 0.3 wt% Cu	20	55	80
RhCu/ $C_c$	5 wt% Rh, 0.3 wt% Cu	32	60	100
PdCo <sub>c</sub>	1 wt% Pd, 0.5 wt% CO	60	-	-

A partir de esta investigación, se puede concluir que el carbón obtenido de la cáscara de maní provee una potencial aplicación en la remediación ambiental de aguas contaminadas con  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{BrO}_3^-$ .

Los resultados experimentales mostraron que los catalizadores preparados son activos en la reducción de los aniones de interés, observándose también que su actividad y selectividad hacia los productos de interés ( $\text{N}_2$  y Br, datos no mostrados) están fuertemente influenciadas por la cantidad y el tipo de fase activa utilizada.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TRES MOFs BASADOS EN BISMUTO Y LIGANDOS CARBOXÍLICOS ALIFÁTICOS Y AROMÁTICOS

Aballay Federico<sup>1</sup> y Gomez Germán<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia (UNSL-FQByF). Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI), Almirante Brown 1455, San Luis, Argentina. aballay.fd@gmail.com, gergangomez1986@gmail.com

**Introducción:** Los Metal Organic Frameworks (MOFs) formados por iones metálicos y ligandos polifuncionales, han sido el foco de estudio debido a sus propiedades únicas en adsorción, óptica, *drug delivery* y catálisis heterogénea[1][2]. Dadas las propiedades antibacterianas de algunos compuestos de  $\text{Bi}^{3+}$ , éstos prestan potenciales aplicaciones para el tratamiento enfermedades gastrointestinales [3]. Con esa motivación, se sintetizaron solvotermalmente tres fases de bismuto:  $[\text{Bi}(\text{IDA})(\text{IDAH})]$  (IDA=iminodiacetato) [3], **Bi-1**,  $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{BTC})_2(\text{HBTC})$  (BTC= 1,3,5-benzenotricarboxílico), **Bi-2**, y  $\text{Bi}(\text{HPyr})$  (HPyr= 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato), **Bi-3** [4].

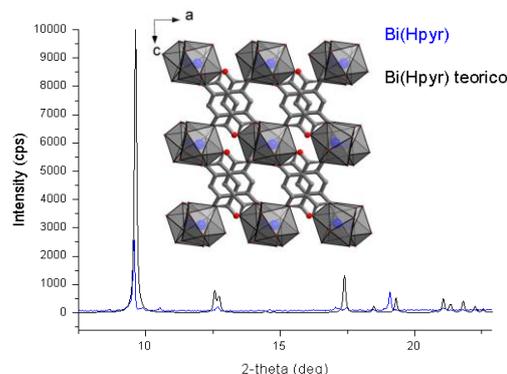
**Resultados:** Estos compuestos pertenecen a los sistemas cristalinos monoclinico  $C2/c$ , monoclinico  $P21/c$  y triclínico  $P\bar{1}$  para **Bi-1**, **Bi-2** y **Bi-3** respectivamente. Se realizó el estudio de difracción de rayos X de polvos para constatar la pureza de los sólidos por comparación con el difractograma teórico (ver Figura). Mediante análisis térmico (TGA/DSC) se constató una meseta de estabilidad superior  $350^\circ\text{C}$ , pudiendo ser utilizados en un amplio rango de trabajo. Por FTIR se caracterizaron las principales bandas relacionadas a grupos estiramientos de carboxilatos, vibraciones C-C, y confirmando la desprotonación del ligando en los sólidos. Finalmente, se realizaron ensayos de deposición de **Bi-2**. Primeramente se realizó la molienda mecánica para la reducción del tamaño y posterior deposición en vidrio por “spin-coating”.

**Conclusiones:** Tres fases basadas en  $\text{Bi}^{3+}$  y ligandos polifuncionales fueron obtenidos y caracterizados por una batería de técnicas en estado sólido. La molienda mecánica ofrece excelentes resultados para la reducción del tamaño cristalino y posterior fabricación de películas delgadas. Estos resultados son auspiciosos para la elaboración de composites funcionales.

#### Referencias:

- 1) Li, B., et al, *Adv. Mater.*, **2016**, 28: 8819-8860.
- 2) G. E. Gomez, et al, *Eur.J. Inorg.Chem.*, **2018**, 2452-2460.
- 3) G. E Gomez., et al., *Dalton Trans.*, **2018**, 47(6), 1808-1818.
- 4) M. Feyand, et al., *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 12537 – 12546.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen a los proyectos PROICO 02-2016 y PICT-2018-03583 por el financiamiento.





## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NUEVOS COMPLEJOS POLIPIRIDÍLICOS DE RUTENIO Y SUS APLICACIONES EN LA DETECCIÓN DE ACETONITRILLO

Abate Pedro O.<sup>1</sup>, Peyrot Analía M.<sup>1</sup>, Fagalde Florencia<sup>1</sup>, Fontrodona Xavier<sup>2</sup>, Romero I.<sup>2</sup>, y Katz Néstor E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INQUINOA (CONICET-UNT), Facultad de Bioqca., Qca. y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (T4000INI) San Miguel de Tucumán, Argentina.

<sup>2</sup>Departament de Química, Facultat de Ciències, Universitat de Girona, C/ M. Aurèlia Campmany, 69 E-17003 Girona, España.

E-mail: pedro.abate@fbqf.unt.edu.ar

#### Introducción

La detección de trazas de acetonitrilo en soluciones acuosas es necesaria para el control de la calidad de los radiofármacos utilizados en PET (tomografía por emisión de positrones). Con ese objetivo, hemos desarrollado recientemente un método analítico cinético basado en la sustitución de agua por acetonitrilo en complejos polipiridílicos de Ru.<sup>[1]</sup> En este trabajo, se busca investigar la influencia de otros sustituyentes en los anillos aromáticos de los ligandos polipiridílicos sobre la velocidad de dicho intercambio.

#### Resultados y Conclusiones

Dos nuevos complejos, de fórmulas  $[\text{RuCl}(4'\text{-dmatrpy})(4,4'\text{-(OCH}_3)_2\text{-bpy)}]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) y  $[\text{Ru}(4'\text{-dmatrpy})(4,4'\text{-(OCH}_3)_2\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) (con 4'-dmatrpy = 4'-N,N-dimetilamino-2,2':6',2''-terpiridina y bpy = 2,2'-bipiridina) se sintetizaron y caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas y computacionales. La estructura del catión de (**1**), determinada por difracción de Rayos-X y mostrada en la Fig. 1, evidencia longitudes de enlace Ru-N mayores que las de los complejos precursores. Las propiedades electrodonadoras de los sustituyentes en los anillos trpy y bpy en ambos complejos permiten aplicarlos en la detección de acetonitrilo, como se muestra en la Fig. 2 para el complejo (**2**), aunque el efecto sobre la constante de velocidad atribuible al sustituyente en el ligando bpy es mayor que el atribuible al sustituyente en el ligando trpy, debido a la posición *trans*- del ligando bpy respecto al agua coordinada.

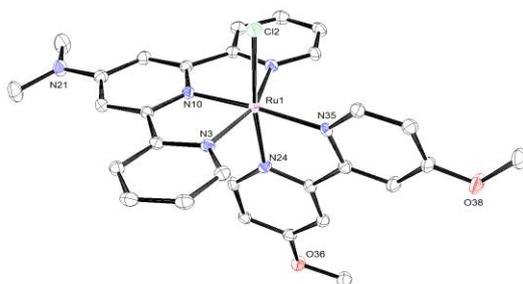


Fig. 1. Diagrama ORTEP del catión de (**1**).

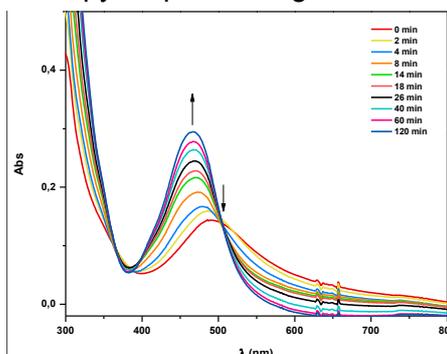


Fig. 2. Sustitución de H<sub>2</sub>O por CH<sub>3</sub>CN en (**2**) a 50°C.

#### Referencias bibliográficas

- 1) Mecchia Ortiz, J. H., Peyrot, A. M.; Fagalde, F.; Katz, N. E., *Inorg. Chem. Comm.*, **2018**, *98*, 44-47.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS DEL COMPLEJO DE Zn-CARBIDOPA Y DETERMINACIÓN DE SU ACTIVIDAD ANTITUMORAL

Actis Dato Agustín, Martínez Valeria R, Ferrer Evelina G y Williams Patricia AM

CEQUINOR, CONICET, CICPBA, UNLP. Boulevard 120 (60 y 64).1900, La Plata, Argentina.  
a.actisdato@quimica.unlp.edu.ar

**Introducción.** Carbidopa es un fármaco relacionado estructuralmente a dopamina administrado para enfermedad de Parkinson, con comportamiento antitumoral.<sup>1</sup> Su modificación estructural a través de la formación de un complejo de Zn(II) y las medidas de su acción antitumoral se presentan en esta comunicación.

**Resultados.** El complejo  $[Zn(Carb)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  fue preparado en atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación del ligando. Anal. Calc.  $Zn_{10}H_{20}N_2O_8$ : C 33.2%, H 5.6%, N 7.7%, Zn 18.1 %; exp: C 33.0%, H 5.3%, N 7.6%, Zn 18.3%. Por espectroscopía de infrarrojo se observa coordinación con el grupo carboxilato en forma monodentada: la banda C=O (COOH en Carb,  $1630\text{ cm}^{-1}$ ) se desdobra en  $\nu_{as}(COO^-)$   $1604\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_s(COO^-)$   $1491\text{ cm}^{-1}$ . Se observa  $\nu O-H$  ( $H_2O$ ) en la región  $3500 - 3200\text{ cm}^{-1}$ . Por medidas de conductividad en DMSO se demuestra que el complejo es una especie no electrolito (0.012 mS). La caracterización por RMN concuerda con la del sólido (por FTIR).  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ) ( $\delta$  ppm): 1.18 (s, 3H,  $CH_3$ ); 2.79 (dd, 2H,  $CH_2$ ;  $J_1 = 9\text{ Hz}$ ,  $J_2 = 72\text{ Hz}$ ); 3.35 (s, 2H,  $H_2O$ ); 6.49 (d, 1H, arom.;  $J = 4.5\text{ Hz}$ ); 6.60 (d, 1H, arom.;  $J = 4.5\text{ Hz}$ ); 6.67 (s, 1H, arom.); 8.67 (s, 1H, OH); 8.86 (s, 1H, OH).  $^{13}C$  NMR (250 MHz, DMSO- $d_6$ ) ( $\delta$  ppm): 20.38 ( $CH_3$ ); 40.15 ( $CH_2$ ); 66.26 (Cq); 115.66 (arom.); 118.32 (arom.); 121.64 (arom.); 127.61 (arom.); 144.49 (arom.); 145.28 (arom.); 175.2 (COOH), por lo que se propone la siguiente estructura:



Los efectos antitumorales fueron medidos en células humanas de cáncer de pulmón A549, a 24 y 48 h de incubación. En ambos casos se observa un efecto deletéreo con  $IC_{50} = 100 \pm 7,5\text{ }\mu\text{M}$  (48 h).

**Conclusiones.** se sintetizó y caracterizó el complejo de Zn con carbidopa con el fin de modificar la estructura del fármaco y mejorar sus efectos biológicos. Para la línea celular de cáncer de pulmón, se observó un comportamiento antitumoral similar para el ligando y el complejo.

**Referencias.** 1) J.A. Gilbert et al., Clin. Cancer Res. 6 (2000) 4365-4372.

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL MINERAL ESPODUMENO PROVENIENTE DE PEGMATITAS DE ORIGEN NACIONAL PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIAL CATÓDICO DE BATERÍAS ION LITIO

Barone Vicente<sup>1</sup>, Barbosa Lucía<sup>2</sup>, Sanservino Miguel<sup>3</sup>, Visintin Arnaldo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CONICET), Universidad Nacional de La Plata (UNLP), La Plata, Argentina

<sup>2</sup> Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), San Luis, Argentina

<sup>3</sup> Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-CONICET), Universidad Nacional de La Plata (UNLP), La Plata, Argentina

[barone@quimica.unlp.edu.ar](mailto:barone@quimica.unlp.edu.ar)

**Introducción.** El método más común y económico para la obtención de litio para el creciente uso en baterías es el de la extracción de salares lo que compromete grandes cantidades de aguas continentales y un lento proceso de evaporación (18 meses). Nuestro país es líder en el mundo en la producción de carbonato de litio junto con Chile y Bolivia. La propuesta alternativa es la extracción de litio de pegmatitas (roca ígnea) presente en amplias zonas de las Sierras Pampeanas a partir de  $\alpha$ -espodumeno mediante tratamiento térmico presenta una serie de ventajas. Para avanzar en el conocimiento de las características estructurales y espectroscópicas de este tipo de espécimen mineral y el transformado a su fase  $\beta$ -espodumeno (luego del tratamiento térmico a 1100 °C) se confirma su presencia por DRX y FTIR.

**Resultados.** El estudio de estas fases, realizado por difracción de rayos X en polvo identificó sobre la muestra original la presencia de  $\alpha$ -espodumeno [ $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ] (monoclínico SG C2/c) con PDF 89-6663, cuarzo [ $\text{SiO}_2$ ] con PDF 89-8951, Albita [ $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ] con PDF 89-6423 y moscovita [ $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{Li})$ ] con PDF 89-5402, mientras que luego del tratamiento térmico se encuentra  $\beta$ -espodumeno [ $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ] (tetragonal SG P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2) con PDF 76-0921 cuya espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) presenta estiramientos antisimétricos de los grupos estructurales (Si,Al)O<sub>4</sub> entre 700 y 1200 cm<sup>-1</sup> y deformaciones angulares correspondientes ubicadas en 340 y 527 cm<sup>-1</sup>. Las caracterizaciones físicoquímicas en materiales activos para baterías de ion litio demostraron que la síntesis fue exitosa. Con respecto a las pruebas electroquímicas, se realizaron pruebas de vida voltamperométricas y ciclos de carga - descarga con una capacidad de 120 mAhg<sup>-1</sup>.

**Conclusiones.** La muestra estudiada está compuesta principalmente de  $\alpha$ -espodumeno, lo acompañan otros minerales tales como cuarzo, albita y moscovita. Este mineral se transforma a su fase  $\beta$ -espodumeno al calcinarlo a 1100 °C. La presencia de esta fase fue confirmada por DRX y FTIR. De esta forma se asegura la disponibilidad del litio al ocupar un sitio de coordinación octaédrica de fácil extracción (con más del 34% en volumen para los mismos elementos). Esta propuesta se presenta como alternativa a los procesos hidrometalúrgicos tradicionales: no requiere de agua como medio de reacción, se empleará un reactivo de bajo costo (como es el cloruro de calcio), no se generan aguas ácidas como residuos del proceso y no se generan gases contaminantes. Se puede concluir que el mineral espodumeno se puede usar como materia prima en baterías ion litio.

#### Referencias

"Aprovechamiento de Minerales de Litio". Botto I.L., Tesis doctoral. Director Prof.Dr.T.G. Krenkel, Fac.Cs.Exactas, UNLP, 1972.

"Extracción de litio de  $\beta$ -espodumeno mediante tratamiento térmico con cloruro de calcio", Barbosa L. y otros, El litio en la Argentina: visiones y aportes multidisciplinares desde la UNLP, F. J. Díaz (Coordinador), ISBN 978-987-8348-83-4, 2021.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO ANISOTRÓPICA Y COMPORTAMIENTO SMM BAJO CAMPO INDUCIDO EN UN COMPLEJO DE VALENCIA MIXTA $\{Co^{II}_4Co^{III}_2\}$

Daiana Cabrosi, Carlos Alejandro Cruz Herrera, Verónica Paredes García y Pablo Alborés

dcabrosi@qi.fcen.uba.ar

#### Introducción

Los magnetos de molécula única (SMMs) exhiben relajación lenta de la magnetización, poseen biestabilidad magnética y tienen aplicaciones en áreas tales como la computación cuántica, espintrónica y refrigeración magnética. La fuerte contribución orbital al momento magnético de los iones de Co(II) lo convierten en un gran candidato para la síntesis de SMMs.

#### Resultados

Se reporta la síntesis y caracterización estructural de un nuevo complejo hexanuclear de Co(II)/Co(III).<sup>1</sup> El core de dicho complejo presenta un centro de inversión que da lugar a dos sitios de Co(II) únicos (Fig. 1A). Se realizaron medidas de susceptibilidad magnética AC y DC, las cuales fueron analizadas en términos del intercambio anisotrópico entre dobletes de Kramers en cada sitio de Co(II) (Fig. 1B). Estudios computacionales avalaron el tratamiento de los datos experimentales, dando como resultado un espectro de energías cuyo estado fundamental es no magnético, mientras que el primer estado excitado sí lo es. Las medidas AC bajo un campo inducido de 1500 Oe por debajo de 3 K se condicen con un comportamiento de SMM (Fig. 1C).

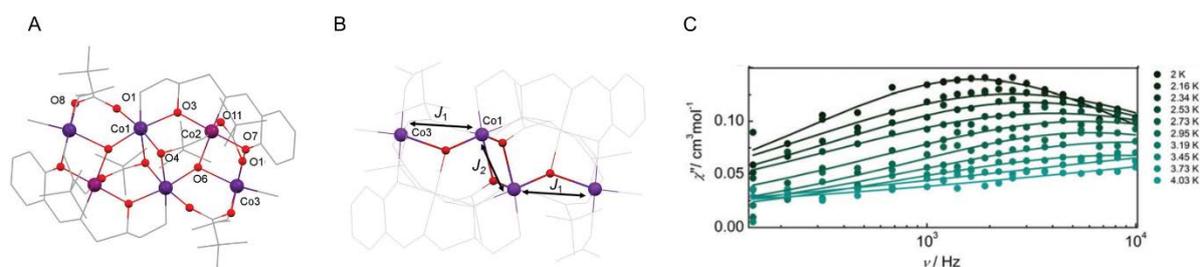


Figura 1. **A:** Representación del core del complejo estudiado. **B:** Esquema de acoplamientos del complejo. **C:** Susceptibilidad AC vs. frecuencia.

#### Conclusiones

El comportamiento de SMM del complejo podría explicarse mediante la relajación del primer estado excitado magnético. Por otro lado, el análisis AC permite concluir que el mecanismo de relajación operativo podría ser Orbach y/o Raman.

#### Referencias

- 1) Cabrosi, D., Cruz Herrera, C., Paredes García, V., Alborés, P., *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 1402-1412.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

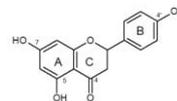
### PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD BIOLÓGICA DE UN NUEVO COMPLEJO TERNARIO ENTRE EL BIOMETAL $\text{Cu}^{+2}$ Y LA FLAVONONA NARINGENINA.

Caro Ramirez Janetsi, Williams Patricia A.M, Naso G. Luciana, Ferrer, Evelina G.

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CONICET-UNLP), 120 N° 1465 (1900) La Plata, Argentina.

e-mail: carojanetsi@quimica.unlp.edu.ar

**Introducción.** Naringenina (Nar) es una flavanona, un tipo de flavonoide que muestra varios efectos biológicos: actividades antioxidante, anticancerígena, antiinflamatoria y antiviral.



La modificación química del flavonoide por complejación con biometales puede mejorar considerablemente sus propiedades biológicas.<sup>1</sup> En este trabajo se presenta la síntesis del complejo ternario CuNarDFFen (DFFen=4,7-Difenil-1,10-Fenantrolina), su actividad superóxido dismutasa símil y los efectos sobre de la línea tumoral A549.

**Resultados.** La obtención se realizó utilizando una relación 1:1:1 (metanol, pH=9) entre el cobre, la naringenina (Nar) y la DFFen como segundo ligando. El complejo sintetizado fue caracterizado mediante técnicas fisicoquímicas (análisis elemental, FTIR, UV-vis y reflectancia difusa). La estequiometría del complejo formado responde a la fórmula  $\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{N}_2\text{Cu}$ . Análisis: Calc. C, 66,6; H, 4,4; N, 4,0 %. Exp.: C, 66,4; H, 4,2; N, 3,8 %. (Datos:  $\Delta_M = 12 \pm 1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , reflectancia difusa  $\lambda_{(d-d)} = 600 \text{ nm}$ , UV-vis (DMSO,  $\lambda_{(d-d)} = 647 \text{ nm}$ )). El espectro FTIR del complejo muestra: (i) la banda correspondiente al estiramiento  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  ( $1633 \text{ cm}^{-1}$ ) de la naringenina cambia su posición desplazándose hacia  $1605 \text{ cm}^{-1}$ ; (ii) la correspondiente al modo de deformación  $\delta_{\text{C}5-\text{OH}}$  ( $1313 \text{ cm}^{-1}$ ) no se observa luego de la coordinación con el metal. Estos cambios sugieren que el flavonoide está coordinado con el metal a través de los átomos de oxígeno de los grupos  $\text{C}5-\text{O}^-$  y  $\text{C}4=\text{O}$ .<sup>2</sup> Se observan también las bandas características de los complejos con DFFen: en  $766, 734, 700, 635$  y  $580 \text{ cm}^{-1}$  y las bandas relacionadas a las interacciones ligando-metal ( $\nu_{\text{Cu}-\text{O}}$   $545 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Cu}-\text{N}}$   $456 \text{ cm}^{-1}$ ). El complejo es estable en solución. No se observan modificaciones significativas de los valores de conductividad ni de absorbancia del espectro electrónico (DMSO, 1h). El nuevo compuesto se comporta simulando de forma eficiente la actividad de la enzima superóxido dismutasa ( $\text{IC}_{50} = 4,22 \mu\text{M}$ ,  $k_{\text{McCF}} = 4,22 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{Ls}^{-1}$ ).

Los estudios de citotoxicidad del complejo y los ligandos sobre la viabilidad de células en cultivo: A549 (cáncer de pulmón) revelan que el complejo inhibe la viabilidad celular a  $100 \mu\text{M}$  (60%) más efectivamente que los ligandos.

**Conclusiones.** Se sintetizó un complejo ternario CuNarDFFen, el cual inhibe la viabilidad celular sobre la línea celular A549. El mismo, posee además la capacidad de dismutar a los radicales superóxido, pudiendo simular a la enzima superóxido dismutasa.

#### Referencias

- 1) Filho, J., *Plos One, Brasil*, **2014**, 9, 1-13.
- 2) Celiz et al. *Biometals, Switzerland*, **2019**, 32, 595-610.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PREPARACIÓN, ESTRUCTURA CRISTALINA Y ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS DEL COMPLEJO [RuCl<sub>3</sub>fenNO]

Castañeda Trujillo L. Diana<sup>1</sup>, Piro Oscar E.<sup>2</sup>, Echeverría Gustavo A.<sup>2,3</sup>, Franca Carlos A.<sup>1</sup> y Güida Jorge A.<sup>1,3,4</sup>.

<sup>1</sup> CEQUINOR, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata.

<sup>2</sup> Departamento de Física e Instituto IFLP (CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata.

<sup>3</sup> Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata.

<sup>4</sup> Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Luján, Luján.

**Introducción.** Continuando con la línea de investigación sobre nitrosilos de metales de transición, en trabajo presenta la preparación, estudios estructurales y espectroscópicos del complejo: [RuCl<sub>3</sub>fenNO]. Este compuesto cristaliza en dos variedades cristalinas, la monoclinica cuando la cristalización se realiza a 4 °C Ref y la ortorrómbica cuando esta procede a 25°C. Aquí solo se presentan los resultados de la variedad ortorrómbica.

#### Resultados

El complejo se sintetizó a partir del K<sub>2</sub>[RuCl<sub>5</sub>NO] reemplazando parcialmente los cloros ecuatoriales por un ligando ortofenantrolina [1].

El [RuCl<sub>3</sub>fenNO] cristalizado a 25 °C presenta una red ortorrómbica, grupo espacial P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, con a=10,485(3) Å, b=10,573(3) Å, c=12,948(4) Å y con 4 moléculas por celda unidad (Z=4). La estructura fue refinada a un factor de acuerdo R1=0,0296. Los espectros de infrarrojo y Raman fueron asignados en la región 4000 a 50 cm<sup>-1</sup> mediante la ayuda de los cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).



Figura 1. Estructura del complejo [RuCl<sub>3</sub>fenNO].

#### Conclusiones

Cabe destacar que en el reemplazo de dos cloros ecuatoriales por un ligante fenantrolina en el K<sub>2</sub>[RuCl<sub>5</sub>NO] produce la reducción del ángulo Ru-N-O de 175,9° a 170,3(3)° en [RuCl<sub>3</sub>fenNO]. La banda de estiramiento  $\nu(\text{NO})$  en [RuCl<sub>3</sub>fenNO] se observa muy intensa en el espectro de infrarrojo y desdoblada a 1886 y 1834 cm<sup>-1</sup> mientras que en el espectro Raman se presenta como una única banda débil a 1872 cm<sup>-1</sup>, desplazada a aproximadamente -28 cm<sup>-1</sup>, respecto de la banda correspondiente al K<sub>2</sub>[RuCl<sub>5</sub>NO].

Las frecuencias obtenidas mediante el cálculo DFT están en buen acuerdo con los observados experimentalmente.

#### Referencias

- 1) Castañeda Trujillo, L.D., *Tesis Doctoral, UNLP, 2017.*



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS “ONE-POT” Y CARACTERIZACIÓN DE ALUMBRE PROVENIENTE DEL RECICLADO DE LATAS DE ALUMINIO

Cerizola Carolina<sup>1</sup>, Diaz Jorge<sup>1</sup> y Gomez Germán<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Chacabuco y Pedertera. San Luis, Argentina.  
carolinacerizola@gmail.com, jorgediaz.unsl@gmail.com

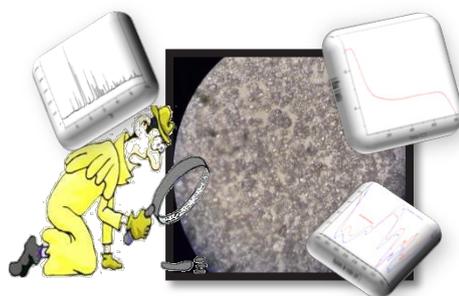
**Introducción.** Debido a la enorme tasa de contaminantes a nivel global, se hace imperante la necesidad de buscar metodologías que permitan la reutilización de desechos y/o la obtención de productos de interés tecnológico a partir del reciclado de desperdicios [1]. Entre los contaminantes sólidos urbanos, encontramos al aluminio empleado en el envasado de bebidas y alimentos. La presente propuesta constituye la síntesis “one-pot” de alumbre de potasio y aluminio,  $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ , a partir de latas de aluminio. El alumbre corresponde a la familia de las sales dobles  $[M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O]$  con múltiples aplicaciones desde su uso en cosmética, en la agroindustria y como precursor en química sintética [2],[3].

**Resultados.** Mediante un método de ataque de latas de aluminio en medio fuertemente alcalino y posterior con precipitación con  $H_2SO_4$ , se obtuvo un excelente rendimiento del 83,3% de cristales de morfología octaédrica. Luego, el sólido fue caracterizado por técnicas en estado sólido. Por difracción de rayos X se constató la presencia de una única fase correspondiente al sistema cúbico, cuyo patrón fue comparado con un patrón (PDF #070017). Mediante espectroscopia infrarrojo se observaron las bandas características de  $H_2O$  ( $3376$ ,  $2955$  y  $1625\text{ cm}^{-1}$ ) y de los grupos  $SO_4^{2-}$  ( $974$ ,  $1097$  y  $594\text{ cm}^{-1}$ ). Finalmente, mediante análisis termogravimétrico, se corroboraron la estequiometría del compuesto por la pérdida de 12 moléculas de agua, y un amplio rango de estabilidad térmica.

**Conclusiones.** El aporte de variantes de síntesis a partir del reciclado de materiales de desecho debe ser un valor agregado hacia nuevas investigaciones en química de materiales y físicoquímica del estado sólido, como así también en la enseñanza de grado y postgrado de las ciencias en el nivel superior. El presente aporte muestra la obtención de compuestos inorgánicos a partir de latas de aluminio exhibiendo un buen rendimiento y acorde selección de técnicas de caracterización.

#### Referencias

- 1) J. J. Rodríguez Jimenez. *La Ingeniería Ambiental: Entre el reto y la oportunidad*. Ed. Síntesis, **2002**. 66 ING
- 2) Química Inorgánica Avanzada, Cotton Wilkinson, 1º edición, Editorial: LIMUSA **2000**.
- 3) T.I. Brown, H. E. LeMay, Jr., B. Bursten “Química, La Ciencia Central”; Ed. Prentice-Hall, Hispanoamérica, México, 7º Edición, **1998**, pag. 71-99.





## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### BARRERAS CINÉTICAS PARA LA CONVERSIÓN INTERNA ENTRE ESTADOS EXCITADOS DE POLIPYRIDINAS DE RUTENIO

Cotic Agustina Ludmila<sup>1,2</sup> y Cadranel Alejandro<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> INQUIMAE- DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Piso 3, C1428EHA, Bs. As., Argentina.

<sup>2</sup> CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de Química Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE), Pab. II, Ciudad Universitaria, C1428EHA Buenos Aires, Argentina

<sup>3</sup> Department of Chemistry and Pharmacy, Interdisciplinary Center for Molecular Materials, Friedrich-Alexander Universität, Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 3, 91058, Erlangen, Germany

[agustinacotic@qi.fcen.uba.ar](mailto:agustinacotic@qi.fcen.uba.ar)

#### Introducción

A nivel molecular, la conversión de energía solar comienza con un cromóforo absorbiendo un fotón, generando estados excitados reactivos que se involucran en procesos de transferencia de cargas o energía. Los procesos fotoquímicos que ocurren entre la absorción y las transferencias de carga o energía son perjudiciales en términos de eficiencia de conversión. Recientemente hemos identificado la presencia de un estado excitado de energía intermedia para los complejos  $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{L}]^+$  (tpm = tris(1-pirazolil)metano; bpy = 2,2'-bipiridina; y L =  $\text{NCS}^-$  o  $\text{CN}^-$ ), cuyo tiempo de vida de aproximadamente 400 ps implica la presencia de una barrera cinética para la conversión interna desde este estado al estado excitado de menor energía.<sup>(1)</sup> En este trabajo se estudian  $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{B})(\text{NCS})]^+$ , con B = bpy (1), 4,4'-dimetilbpy (dmb) (2), y 9,10-fenantrolina (phen) (3), con el objetivo de analizar la influencia del ligando B en la altura de la barrera.

#### Resultados y Conclusiones

Se midieron los espectros de absorción de transiente de femtosegundo para 1, 2 y 3, excitando a distintas longitudes de onda, y se analizó la dinámica de los estados excitados. Los resultados fueron similares entre sí, siendo el más relevante el tiempo de vida para la conversión interna que resultó ser de 375, 369 y 399 ps para 1, 2 y 3 respectivamente.

Como complemento, se midieron mapas de emisión / excitación en estado estacionario a temperatura ambiente y se obtuvieron los rendimientos cuánticos de emisión en DMSO que son 0,0075; 0,0022 y 0,0055 para 1, 2 y 3 respectivamente.

Analizando estos datos se concluye que es necesario utilizar ligandos B con un mayor carácter donador o aceptor para afectar la altura de la barrera cinética para la conversión interna.

#### Referencias

- 1) Cadranel et al., *Chem. Sci*, **2017**, 8, 7434.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### COMPLEJOS MOLECULARES ENTRE CIF Y CS<sub>2</sub>: AISLAMIENTO EN MATRICES DE Ar Y ESTUDIO COMPUTACIONAL

Custodio Castro Michelle T.<sup>1</sup>, Della Védova Carlos O.<sup>1</sup>, Willner Helge<sup>2</sup> y Romano Rosana M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (CP 1900), Argentina.

<sup>2</sup>Anorganische Chemie, Bergische Universität Wuppertal, Gaußstr. 20, D-42097 Wuppertal, Alemania.

mcustodiocastro@quimica.unlp.edu.ar

**Introducción.** Los complejos moleculares son importantes como iniciadores de reacciones, motivo por el cual también se los denomina complejos “prerreactivos” (1). La técnica de aislamiento en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas, en combinación con la espectroscopia FTIR, permite aislar y estudiar este tipo de complejos.

**Resultados.** Se codepositaron mezclas de CS<sub>2</sub>:CIF:Ar en una ventana enfriada a ~ 15 K. Se tomaron espectros FTIR y se compararon con los espectros de CS<sub>2</sub> y de CIF aislados en matriz de Ar en las mismas condiciones experimentales. Se detectaron absorciones en el espectro de la mezcla CS<sub>2</sub>:CIF que pueden ser atribuidas a un complejo molecular entre estas especies, asignadas a  $\nu_{as}(S=C=S)$  y  $\nu(Cl-F)$ . La irradiación de la matriz produce la desaparición de estas bandas IR, con un comportamiento cinético que permite asociarlas a una única especie. El sulfuro de carbono forma complejos moleculares angulares con moléculas de halógenos e interhalógenos (2). En este caso, la interacción puede producirse entre uno de los átomos de S del CS<sub>2</sub> y el átomo de Cl o el de F del interhalógeno. Se optimizaron las dos posibles estructuras con métodos computacionales y se compararon los espectros IR simulados con los experimentales, especialmente las diferencias con respecto a los espectros de los monómeros. Se calcularon además las diferencias de energía, con las correcciones correspondientes (por superposición de base y de geometría).

**Conclusiones.** Los espectros experimentales pudieron ser asociados al complejo CS<sub>2</sub>···CIF, en base a los corrimientos calculados. Además, esta especie resultó energéticamente más estable que el complejo CS<sub>2</sub>···FCl. A partir de un análisis NBO se interpretó la formación del complejo a través de una transferencia de carga desde el par de electrones libres del S al orbital sigma antienlazante del enlace Cl-F.

**Agradecimientos.** Al CONICET (PUE-17-BD20170173CO), la UNLP (UNLP-11/X822) y la ANPCyT (PICT 2014-3266).

#### Referencias

- 1) Picone, A. L., Della Védova, C. O., Willner, H., Downs, A. J., Romano, R. M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12(3), 563-571.
- 2) Romano, R. M., Picone, A. L., Downs, A. J. *J. Phys. Chem. A.*, **2006**, 110, 12129-12135.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Formación de enlaces C-C habilitada por adición oxidativa inusual de un haluro de arilo a un complejo pinza de Rh(I)

Gallego Cecilia M.<sup>1</sup>, Doctorovich Fabio<sup>1</sup> y Pellegrino Juan<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>DQIAQF-FCEN-UBA, INQUIMAE-CONICET, Ciudad Universitaria, Pab. 2, C1428EHA, Buenos Aires, Argentina.

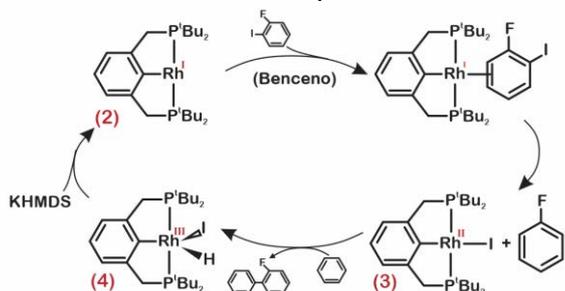
*cgallego@qi.fcen.uba.ar*

#### Introducción

La ruptura de enlaces carbono-halógeno (C-X) suele ser un paso clave en la formación catalítica de enlaces entre carbonos, permitiendo nuevas rutas para la obtención de distintos compuestos orgánicos mediante catalizadores. La mayoría de las mismas consiste en una serie de pasos donde los electrones se intercambian entre un metal y sus ligandos, siendo las adiciones oxidativas (AO) y eliminaciones reductivas los procesos más representativos de este tipo.

#### Resultados

Hemos estudiado la AO de un 2-fluoriodobenceno a un complejo de Rh(I) con un ligando pinza: Rh(PCP<sup>t-Bu</sup>)<sub>2</sub> (PCP=1,3-bis(di-*t*-butylfosfinometil)benzeno). **2** se obtuvo mediante la reducción de RhPCP(H)(Cl) **1** por KHMDS en atmósfera de argón. Al reducir **1** en presencia del sustrato de haluro de arilo, **2** se coordinó al mismo, dando lugar a una lenta AO para formar un complejo de Rh(II) con el haluro, Rh(PCP)(X) **3**, detectable por <sup>1</sup>H-RMN. El radical arílico resultante reaccionó con una molécula de benceno del solvente generando un nuevo enlace C-C, liberando H<sup>•</sup> como subproducto, que coordinó a **3** para dar RhPCP(H)(X) **4**. Esta reactividad es inusual para complejos de Rh(I), donde el producto esperable de AO sería un complejo de Rh(III) tanto con el arilo como el haluro como ligandos. Además, el acoplamiento C-C fruto de esta reactividad también es relevante en términos de síntesis orgánica. El exceso de base y sustrato resultó en un ciclo catalítico, debido a que **4** (estructuralmente muy similar a **1**) puede ser reducido nuevamente a Rh(I) y cerrar el ciclo. Estas especies han sido detectadas por RMN.



De momento, estudios mediante cálculos DFT para elucidar los mecanismos asociados a esta reactividad, así como de otra análoga reportada para un complejo con un ligando pinza PNP están en curso.<sup>(1)</sup>

#### Conclusiones

La inusual reactividad en la AO de **2** posibilita su uso como catalizador organometálico para la formación de un nuevo enlace C-C. Futuros estudios serán desarrollados para lograr una comprensión y caracterización más profunda del proceso catalítico.

**Referencias:** Gair, J.J., *et al.*, *Organometallics*, **2017**, 36(24), 4699-4706.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS MECANOTÉRMICA DE LA FAMILIA $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-x}\text{Cl}_x$ ( $x = 0, 0,5$ y $1,0$ ) COMO POSIBLES MATERIALES CATÓDICOS PARA BATERÍAS DE ION LI

Garro Lucas<sup>1</sup>, Barbosa Lucía<sup>1</sup> y López Carlos<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INTEQUI- CONICET UNSL y FQByF; Alte. Brown 1455 (5700), San Luis, Argentina. calopez@unsl.edu.ar

El sistema de batería de ion Li (LIB) se considera como una de las soluciones en almacenamiento con mejor rendimiento en lo que respecta a densidad de energía. La tecnología LIB está altamente desarrollada usando como material catódico  $\text{LiCoO}_2$ .<sup>1</sup> Sin embargo debido a su costo surge la necesidad de reducir el uso de Co. En este sentido una de las fases que ha cobrado interés es  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .<sup>2</sup> En el presente trabajo se ha estudiado la síntesis del  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  y sus fases dopadas con Cl con el objeto de inducir el par redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  para así mejorar su desempeño electroquímico. En este sentido se exploró la síntesis mediante el método cerámico con asistencia de la molienda mecánica con el objeto de encontrar las condiciones óptimas para obtener dichas fases. La evaluación de la síntesis se llevó a cabo mediante termogravimetría (TG), infrarrojo (FTIR), microscopía (SEM) y difracción de rayos X (DRX). El análisis estructural y microestructural se realizó por DRX y refinamiento Rietveld. La síntesis se realizó a partir de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y LiCl (para las fases dopadas). Los reactivos fueron molidos en un molino de alta energía y luego tratados a temperaturas seleccionadas según los resultados de TG. La fase sin Cl se logra obtener a 450 °C. Las fases dopadas presentaron dos procesos de pérdida de masa además del correspondiente a la hidratación propia del LiCl. Según los cálculos estequiométricos y DRX las fases dopadas se forman por encima de los 800 °C. Los refinamientos Rietveld permitieron ajustar las estructuras obtenidas y obtener información microestructural como se muestra en la Figura 1. En el presente estudio se encontró que la molienda mecánica permite reducir la temperatura de síntesis en un posterior tratamiento térmico, obteniéndose fases puras con un alto efecto microestructural. Los materiales obtenidos resultan buenos candidatos para futuros estudios electroquímicos.

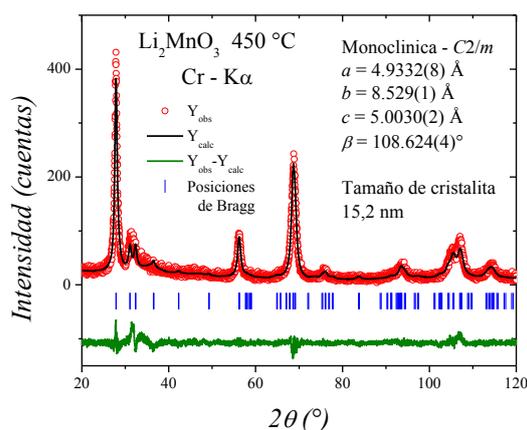


Figura 1: Refinamiento Rietveld de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .

#### Referencias

- 1) a) Cano, Z.P., *Chem. Nat. Eng.*, **2018**, 3, 279-289; b) Goodenough, J.B., *Chem. Mater.*, **2013**, 135, 1167-1176.
- 2) a) Kataoka, R., *J. Mater. Chem A*, **2019**, 7, 5381-5390. b) Veena, R., *J. Energy Storage*, **2019**, 24, 100759.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO PARA MEDICIÓN DE METALES PESADOS EN SUELOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Gilliard María Belén, Zunilda Finelli  
INCAPE (UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina, mbgilliard@fiq.unl.edu.ar

#### Introducción,

Los metales pesados son contaminantes importantes en los suelos, pueden ser incorporados de forma natural (a través de la roca madre) o por acción antrópica. El nivel de peligrosidad de este tipo de contaminantes dependerá, además de su concentración, de las condiciones del suelo y del propio metal. Los metales pueden afectar la actividad microbiana del suelo o las plantas que crecen en él, las cuales experimentan una inhibición en su desarrollo o bien sin sufrir alteraciones fisiológicas absorben el metal, el cuál pasa a la cadena trófica. También puede ocurrir un efecto colateral y problemático de la contaminación metálica, como es la posible lixiviación de algún metal, pudiendo entonces provocar contaminación sobre aguas subterráneas. Todo esto demuestra la importancia de contar con métodos rápidos y confiables para la determinación de metales pesados en muestras de suelos.

El análisis de los metales pesados en estas muestras suele llevarse a cabo disgregando completamente una porción, 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). En cambio, técnicas como la fluorescencia de Rayos X son no destructivas y rápidas. 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. Por esta razón, resulta interesante poder validar una metodología que utilice Parámetros Fundamentales (FP) como método de cuantificación en lugar del habitual estándar externo (2).

#### Resultados y Conclusiones

El análisis cualitativo preliminar confirmó la presencia de metales pesados en diversas muestras de suelos (Cr, Ni, Pb, As, Hg). La metodología para el análisis cuantitativo fue validada utilizando un set de muestras preparadas para tal fin, las cuales fueron simultáneamente analizadas por FRX y por ICP OES. La comparación entre ambos resultados se realizó calculando la región de confianza conjunta para la ordenada al origen y la pendiente (3), obteniéndose una excelente correlación

El procedimiento propuesto permite el análisis de suelos sin utilización de materiales de referencia, es no destructivo y permite mejorar notablemente los tiempos de análisis.

#### Referencias bibliográficas

- (1) Broekaert, J. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. **2002**, Wiley
- (2) Han, X. Y. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **2006**, Vol 99, 68-74.
- (3) X Rius. Anal Chemistry **1996**, 1851–1857



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Utilización de Redes de Coordinación de tierras raras como precursoras de óxidos con emisión Up-Conversion

Agustín A. Godoy<sup>1</sup>, María C. Bernini<sup>1</sup>, Beatriz Barja<sup>2</sup> y Griselda E. Narda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INTEQUI-CONICET, Área de Química Gral. e Inorgánica, Facultad de Qca. Bioqca. y Fcia., UNSL, Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina.

<sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica Analítica y Química Física FCEyN-UBA, INQUIMAE-CONICET Ciudad Universitaria Pabellón 2. C1428EHA, CABA, Argentina.  
[agustinalejandrogodoy77@gmail.com](mailto:agustinalejandrogodoy77@gmail.com)

#### Introducción

La luminiscencia *Up-conversion* (UC) es un fenómeno óptico no lineal que permite obtener fotones de una cierta energía (por ejemplo, UV-Vis) a partir de la absorción y transferencia de dos o más fotones de menor energía (NIR). Materiales conteniendo iones de Tierras Raras resultan excelentes candidatos para exhibir tal propiedad debido a que su configuración electrónica posibilita transiciones entre los niveles 4f o 4f-5d. El proceso de UC comprende aplicaciones que van desde láseres de estado sólido y conversión de energía solar hasta imágenes de tejidos biológicos, entre otras. El uso de fuentes de excitación de baja energía presenta ventajas tales como fotodaño insignificante a organismos vivos, bajo fondo de autofluorescencia y alta profundidad de penetración en tejidos biológicos.<sup>1,2</sup>

La reciente implementación de rutas de “química blanda”, como la descomposición térmica de Redes de Coordinación (CN) y MOFs, ofrece una manera eficiente de controlar la morfología, tamaño, distribución de metales y composición de plataformas inorgánicas dopadas con Ln<sup>3+</sup>.<sup>3,4</sup>

#### Resultados y Conclusiones

En el presente trabajo se utilizan CN bidimensionales, de composición multimetálica variable, diseñados como “materiales de sacrificio” para la obtención de óxidos con propiedades de UC. Las CN se obtienen por síntesis hidrotérmica empleando ácido salicílico y succínico como ligandos e iones metálicos Y<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> y Gd<sup>3+</sup> en diferentes proporciones. Mediante calcinación a **800°C** se obtienen soluciones sólidas de óxidos de estructura cristalina y composición definidas, **caracterizadas por DRX, FTIR, SEM y análisis térmico**. Se evalúan las propiedades fotofísicas de los óxidos al de ser irradiados a 980 nm. Se evidencia la conversión de luz IR a visible por la aparición de intensas bandas de emisión en el rojo características de los iones Er<sup>3+</sup> a 665 nm (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>). Por el contrario, la característica emisión de estos iones en el verde a 560 nm (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> y <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) se halla altamente desfavorecida. Se discute la influencia de la matriz para racionalizar los mecanismos que dan origen a la relación de emisión rojo a verde observado.

#### Referencias

- 1) Zhu, X. et al., *Adv. Sci.*, **2019**, 6, 22, 1901358.
- 2) Wang, F. et al., *Nat. Mat.*, **2011**, 20, 968-973.
- 3) Gai, S. et al., *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 2343-2389.
- 4) Pei, W.-B., et al. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 17, 10511-10517.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS DEL AGUA SUBTERRÁNEA DE LA LOCALIDAD DE MIRAFLORES, CHACO.

Fornés Magalí<sup>1</sup>, González María José<sup>2</sup>, Guarracino Luis<sup>3</sup> y Botto Lia<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Naturales y Museo. 122 y 60. La Plata.

<sup>2</sup> INREMI (CICPBA-UNLP). 64 y 120. La Plata.

<sup>3</sup> CONICET, UNLP, Observatorio Astronómico, Paseo del Bosque s/n, La Plata.

<sup>4</sup> CEQUINOR (CONICET-CICPBA-UNLP)

marijogonzalez@quimica.unlp.edu.ar

En el marco del Proyecto Geoscientists Without Borders desarrollado en la UNLP, se ha trabajado en forma interdisciplinaria en la búsqueda de fuentes de agua subterráneas para abastecer localidades rurales socialmente vulnerables de Miraflores (Chaco). La zona estudiada se encuentra dentro de la llanura Chaco-Pampeana caracterizada por aguas con contenidos elevados de As (1). En ese contexto, se efectuaron estudios geofísicos y se construyeron pozos a profundidades variables, abordando el estudio físicoquímico de pequeños paleocauces que actúan como acuíferos semiconfinados. En esta comunicación se analizan los principales parámetros físicoquímicos del agua así como de los sedimentos del paleocauce y del loess circundante mediante diferentes técnicas (DRX, SEM-EDS), a fin de determinar los procesos naturales que faciliten la selección de sitios de extracción seguros y eventualmente las causas de contaminación inorgánica.

La mineralogía, la microscopía y la química de los sólidos reflejan una composición rica en sílice, revelando fases cristalinas de alfa cuarzo y feldespato en proporciones variables, tanto en el paleocauce como en el loess, con un alto predominio de minerales de arcilla. El análisis de la porosidad y la conductividad hidráulica junto con los resultados granulométricos permitieron clasificar a los paleocauces como reservorios de agua potencialmente apta para el consumo. En efecto, su composición alta en sílice y el bajo contenido de material fino, sugieren una reducción en el contenido de sales y As. Los resultados del análisis inorgánico del agua realizados "in situ" y en laboratorio arrojaron valores de los parámetros superiores a los establecidos por la normativa vigente. Las aguas de la zona SO de estudio son las de menor calidad, presentando elevada salinidad (cloruros, sulfatos) así como As, resultando no aptas para consumo humano, pero aceptables para tareas agro-ganaderas (2). La presencia de compuestos nitrogenados (nitrito y amonio), derivados del ciclo natural del nitrógeno podrían ser indicio de contaminación orgánica de origen antropogénico y/o relativo a la producción agropecuaria local. Los estudios preliminares sugieren la necesidad de tratamiento para disminución de inorgánicos para asegurar la calidad del agua para consumo.

#### Referencias bibliográficas

1. Nicolli et al., *Sci. Total Environ.*, **2012**, 429, 36–56.
2. Fernández Cirelli et al., *AUGMDOMUS*, **2010**, 1, 45-66.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE ÁCIDO BENZOHIDROXÁMICO CON HEXACIANOFERRATO(III)

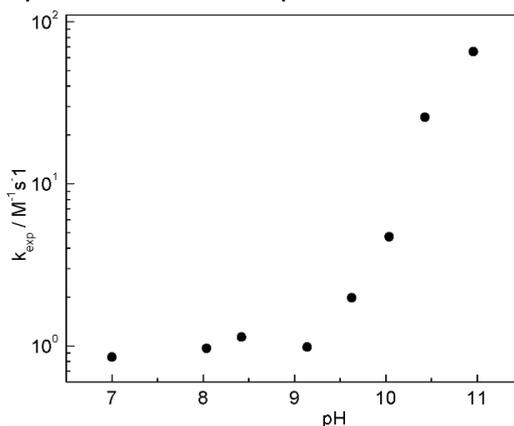
Quiroz Federico, Issa Martín, Islas Soledad, Gutiérrez María y Almaraz Alejandra.

Depto. de Química, FCEyN, UNMDP, Funes 3350 - (7600) Mar del Plata  
mmgutier@mdp.edu.ar

**Introducción** Los ácidos hidroxámicos  $RC(O)NHOH$  son de interés por sus propiedades como agentes quelantes del hierro, inhibidores de enzimas y sus aplicaciones médicas y biológicas. También exhiben propiedades hipotensivas asociadas con la formación de  $HNO$  o  $NO$ .

En este trabajo se reportan los resultados cinéticos obtenidos de la reacción de ácido benzohidroxámico (BHA), con hexacianoferrato(III), en el rango de pH 7-11, NaCl 1M y a 298K. Estudios previos<sup>1</sup> evidenciaron la formación de hexacianoferrato(II) y  $N_2O$  como productos de reacción y se identificó por EPR el radical benzohidroxamato, producto de oxidación unielectrónica, como intermediario de reacción.

**Resultados.** Los estudios cinéticos se realizaron por espectroscopía UV-vis siguiendo el decaimiento de la banda a 420 nm, máximo de absorción del hexacianoferrato(III). La reacción verifica una cinética de primer orden en ferricianuro, trabajando en exceso de BHA. Variando la concentración de BHA, a pH constante, es posible calcular la constante de segundo orden  $k_{exp} / M^{-1}s^{-1}$ . Se repitieron los ensayos variando el pH entre 7 y 11. En la figura se muestran los valores de ( $k_{exp} / M^{-1}s^{-1}$ ) en función del pH. Se observa que las velocidades específicas de la reacción muestra una transición entre un proceso global de segundo orden y otro de tercer orden. Esto es, el orden con respecto a la  $[H^+]$  aumenta desde uno negativo a cero.<sup>2</sup> Los valores calculados de las constantes específicas de segundo orden ( $pH < 9$ ) y tercer orden (calculada a  $pH > 9$ ) son de  $1 M^{-1}s^{-1}$  y  $(6,5 \pm 2) \times 10^4 M^{-2}s^{-1}$ , respectivamente



**Conclusiones.** Se realizó el estudio de la cinética de reacción de oxidación de BHA por hexacianoferrato(III) en solución acuosa. Los resultados experimentales se interpretan con un mecanismo de desprotonación del intermediario formado entre los reactantes (un par iónico) por ataque de  $OH^-$  con liberación del radical hidroxamato y del producto hexacianoferrato(II).

#### Referencias

- 1) Gutiérrez M., Almaraz A., Bari S., Olabe J., Amorebieta V. *J. Coord. Chem.*, 2015, 68, 3236-3246
- 2) Espenson J.H., *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill, Inc., 1995



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE ESTADOS EXCITADOS DE COMPLEJOS DE RUTENIO CON BIPIRIDINAS DISUSTITUIDAS

Juárez, M. Virginia<sup>1,2</sup>, Dominguez, Sofía E.<sup>1,2</sup>, Cadranel Alejandro<sup>1,2,3</sup>  
y Baraldo, Luis M.<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Piso 3, C1428EHA, Bs. As., Argentina.

<sup>2</sup> CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de Química Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE), Pab. 2, Ciudad Universitaria, C1428EHA Buenos Aires, Argentina

<sup>3</sup> Department of Chemistry and Pharmacy, Interdisciplinary Center for Molecular Materials, Friedrich-Alexander Universität, Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 3, 91058, Erlangen, Germany

virginia.juarez1996@gmail.com

#### Introducción

Los complejos de rutenio con ligandos polipiridínicos son atractivos por poseer estados excitados con tiempos de vida largos que permiten su aplicación como sensibilizadores en celdas solares. En este trabajo, se estudiaron 4 complejos de estructura general  $[Ru(tpy)(L)(X)]^+$  ( $tpy=2,2',6',2''$ -terpiridina,  $L=$  ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico (dc bpy) o 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato de etilo (deeb) y  $X=$  tiocianato (NCS) o cianuro (CN)). La sustitución de la bipiridina con carboxilatos permite el posterior anclaje del complejo a la superficie de un óxido metálico, mientras que el éster facilita la caracterización por ser menos reactivo y polar. Nuestro objetivo es evaluar el impacto de los sustituyentes introducidos en la bipiridina en las propiedades fotofísicas de estos complejos para evaluar su efectividad como sensibilizadores.

#### Resultados y Conclusiones

Se sintetizaron los cuatro complejos mencionados y se realizó la caracterización por espectroscopía UV-vis, voltametría cíclica y electroquímica. Se realizaron cálculos TD-DFT que permiten una mejor asignación de las bandas observadas en espectro visible y cuyos resultados muestran desplazamiento hacia menores energía de las transiciones MLCT centradas en el ligando bipiridínico con respecto a los análogos  $[Ru(tpy)(bpy)(X)]^+$  ya informados<sup>1</sup>. Para el estudio de los estados excitados, se realizaron medidas de emisión obteniendo mapas de emisión/excitación donde se observa la presencia de dos estados emisores. Por otra parte, se realizaron experimentos de absorción de transiente en la escala de los pico y nanosegundos, irradiando a 387 y 500 nm. Para la mayoría de los casos, los ajustes muestran la presencia de dos estados electrónicos que se pueblan con tiempos de vida mayores a los cientos de picosegundos.

#### Referencias

- 1) Cadranel, A., Alborés P., Yamazaki, S., Kleiman V.D. and Baraldo, L. M. ; Dalton Trans., 2012, 41, 5343–5350.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL COMPLEJO BINUCLEAR *fac*-[Ferroceno-CO<sub>2</sub>-Re<sup>I</sup>(CO)<sub>3</sub>(DPPZ)]

Yoskiel Laurencio Lorca<sup>1</sup>, Elena Pellizzoni<sup>2</sup>, Gabriela Petroselli<sup>3</sup>, Tatiana Da Ros<sup>2</sup> y Ruiz Gustavo T.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INIFTA, UNLP, Diag. 113 y 64, C.C. 16, Suc. 4, (B1906ZAA), La Plata, Argentina. <sup>2</sup> Università degli Studi di Trieste | University of Trieste, Via Licio Giorgieri, 1 - 34127 Trieste (Italy). <sup>3</sup> CIHIDECAR - CONICET, FCEyN, UBA, C. Univ., (1428), Buenos Aires, Argentina.  
[yoskiel@inifta.unlp.edu.ar](mailto:yoskiel@inifta.unlp.edu.ar)

**Introducción.** Existen pocos ejemplos de complejos binucleares de Fe y Re. Complejos tricarbonílicos de Re con ligandos ferrocenocarboxilato y bi-azinas como bpy y phen han mostrado características fotofísicas particulares donde se han identificados estados excitados de transferencia de carga (MLCT<sub>Re→bi-azina</sub>, MLCT<sub>Re→Fe-CO<sub>2</sub></sub>), intraligando (IL<sub>bi-azinas</sub>) y con localización de carga sobre los ligandos ferrocenocarboxilato y la bi-azina (LLCT).<sup>1</sup> En este trabajo presentamos la obtención y caracterización de un nuevo complejo de esta familia con una bi-azina de mayor aromaticidad como el dppz (dipiridil[3,2-*a*:2'3'-*c*]fenazina) que impactan en sus propiedades fotofísicas.

**Resultados y Conclusiones.** Se obtuvo el complejo fusionando dos rutas de síntesis reportadas para complejos parientes, con un rendimiento del 80%. El compuesto obtenido ha sido caracterizado mediante UV-vis, FTIR, RMN (<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C) y ESI-MS. Los resultados obtenidos sugieren que el complejo ha sido obtenido con éxito mostrando los siguientes rasgos espectroscópicos: i)  $\lambda_{\text{máx}}$  de absorción en ~260 nm ( $\pi\pi^*_{\text{dppz}}$ ) y región de absorción estructurada característica de transiciones  $\pi\pi^*/n\pi^*_{\text{dppz}}$  entre 310-400 nm solapada con las del MLCT<sub>Re→dppz</sub> y que se extiende hasta los 500 nm. ii) arreglo de dos bandas intensas entre 1900-2200 cm<sup>-1</sup> característico de los tres grupos CO dispuestos en posición facial. iii) <sup>1</sup>H RMN (d<sub>6</sub>-DMSO): 9,90, 9,50, 8,50, 8,27 y 8,18 ppm (H-dppz) y 4,75, 4,40 y 3,83 ppm (H-ferroceno-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>). <sup>13</sup>C RMN: 69,0, 70,0 y 72,1 ppm (C-ferroceno-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>); 128,1, 130,0, 132,2, 137,5, 140,0, 143,1, 156,6 ppm (C-dppz) y 173,8, 192,1 y 211,8 ppm (C-CO). iv) ESI-MS (modo positivo) del complejo ferroceno-CO<sub>2</sub>-Re(CO)<sub>3</sub>(dppz) (C<sub>32</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>ReFe) PM = 781,37 detectado como radical [M] (782,0), [M+Na]<sup>+</sup> (805,0) y [M+K]<sup>+</sup> (820,9). Otros iones encontrados se corresponden con fragmentos característicos del complejo.

El comportamiento frente a los cambios en la polaridad del medio de los espectros de absorción y emisión revelan la presencia de estados excitados de tipo MLCT e IL<sub>dppz</sub> que coexisten en equilibrio mostrando los rasgos de emisión característicos en cada caso. La aparición de uno u otro puede ser modulado con la concentración del complejo debido a un proceso observado de autoquenching. Se discutirá la naturaleza y dinámica de los estados excitados que dominan la fotofísica del complejo.

#### Referencias.

1) Juliarena M.P., Ruiz G.T., Wolcan E., Lezna R.O., Féliz M.R., Ferraudi G. and Guerrero J. *Organometallics* **2007**, *26*, 272-280.

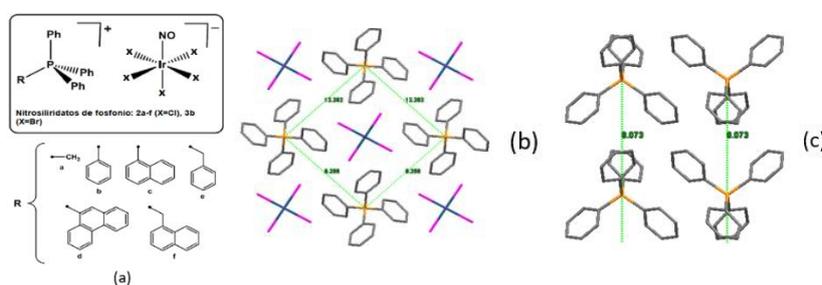
## ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES EN LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LA UNIDAD IrNO EN LA FAMILIA DE LAS SALES $\text{Ph}_3\text{RP}[\text{IrX}_5(\text{NO})]$ ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ ; $\text{Ph} = \text{fenilo}$ , $\text{R} = \text{arilo}$ ).

López Borda M. del Rosario\*, Foi Ana, Doctorovich Fabio, Di Salvo Florencia.

DQIAQF/INQUIMAE-CONICET, FCEN, UBA, Ciudad de Buenos Aires.

\*e-mail: [rosario.borda@yahoo.com.ar](mailto:rosario.borda@yahoo.com.ar).

El ensamble molecular en estado sólido está gobernado por un delicado juego entre uniones no-covalentes y factores de empaquetamiento. En particular, las interacciones entre múltiples fenilos han sido descritas como *embraces* y se los considera como la fuerza impulsora del empaquetamiento cristalino de un gran número de sistemas.<sup>1</sup> Por otro lado, las interacciones intermoleculares en las que participan átomos de halógeno, han cobrado un enorme interés al identificarse su relevancia y utilidad en el contexto de la Ingeniería Cristalina.<sup>2</sup> Resultados previos de nuestro grupo muestran que el cambio de contraión de  $\text{K}^+$  a  $\text{PPh}_4^+$  ( $\text{Ph} = \text{fenilo}$ ) para el anión  $[\text{IrCl}_5(\text{NO})]^-$ , permite estabilizar un estado excitado del ión complejo. La distribución electrónica de la unidad IrNO en  $\text{K}[\text{IrCl}_5(\text{NO})]$  (**1**) puede ser representada como una estructura electrónica de capa cerrada  $\text{Ir}^{\text{III}}-\text{NO}^+$ , como es de esperarse para un complejo metálico  $d^6$  de tercera serie de transición. Sin embargo, en  $\text{PPh}_4[\text{IrCl}_5(\text{NO})]$  (**2b**) la perturbación de la estructura electrónica favorece la configuración de capa abierta  $\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{NO}^*$ .<sup>3</sup> Este resultado junto con lo reportado sobre los embraces, nos impulsaron a explorar la síntesis de nuevas sales de fosonio. En función de la relevancia de la interacción  $\text{Cl}\cdots\text{ON}$  que se observa en el nitrosilo de  $\text{PPh}_4^+$  **2b**, se sumó el estudio de la sal  $\text{PPh}_4[\text{IrBr}_5(\text{NO})]$  (**3b**) (Figura 1). Todos los compuestos fueron estudiados por DRX de monocristal, diferentes espectroscopías y cálculos de DFT.



**Figura 1** – a) Esquema de los compuestos sintetizados, b) estructura cristalina de **3b** en el plano cristalográfico  $ab$ , c) interacciones O4AE en la vista del plano cristalográfico  $bc$  para **3b**

En las sales de  $[\text{IrCl}_5(\text{NO})]^-$  **2a**, **2d-2f**, el arreglo supramolecular difiere del observado para **2b**. En este último, se distinguen cadenas infinitas producto de interacciones 4PE (*4 phenyl embraces*) paralelas a los aniones, los que a su vez, se encuentran encolumnados. Para el resto de las estructuras, la presencia de sustituyentes más voluminosos da lugar a simetrías que favorecen otro tipo de *embraces* resultando en aniones ubicados de lado. La estructura supramolecular de **3b** es análoga a la de **2b**, sin embargo, en esta especie el ángulo  $\angle_{\text{IrNO}}$  y la distancia  $d_{\text{NO}}$  sugieren que la distribución electrónica de la unidad IrNO correspondería a una estructura electrónica de capa cerrada  $\text{Ir}^{\text{III}}-\text{NO}^+$ , diferencia atribuida a la identidad del halógeno. Se demuestra entonces, como el fino equilibrio establecido por la química supramolecular juega un rol determinante en las propiedades electrónicas de los sistemas sólidos cristalinos.

### Referencias

- 1) Dance, I., Scudder, M., *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 2233–2247
- 2) Cavallo, G., *et al.*, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601
- 3) Di Salvo, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8428–8436.

## SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN $\{Co^{III}_8Dy^{III}_8\}$ ENSAMBLADO POR UN PUENTE $\{Na_8(CH_3OOO)_6\}$

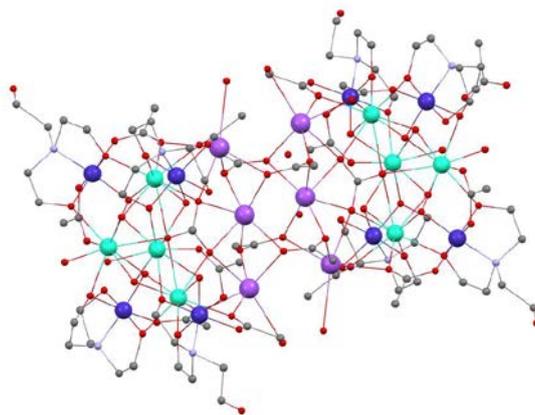
Martínez Lara<sup>1</sup>, Funes Alejandro V.<sup>1</sup> y Albores Pablo<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INQUIMAE, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN – UBA, Pabellón II, Ciudad Universitaria, Núñez C1428EHA CABA  
laramartinez@qi.fcen.uba.ar

En los últimos años se ha observado un rápido y exitoso crecimiento en el campo de los magnetos de molécula única basados en Lantánidos (Ln-SMMs). La estrategia sintética en la búsqueda de compuestos que exhiban mayores temperaturas de bloqueo ha incluido sistemas mononucleares de Lantánidos, polinucleares y compuestos que incluyan además metales 3d. Recientemente se ha reportado un compuesto mononuclear de Dy que presenta apertura del ciclo de histéresis hasta una temperatura de 80 K<sup>1</sup>, superior a la temperatura de nitrógeno líquido, generando condiciones más favorables para el diseño de dispositivos tecnológicos en el ámbito de almacenamiento y procesamiento de datos a escala molecular.

En este trabajo hemos explorado la síntesis de compuestos de coordinación a partir de sales de Cobalto y Disproseo, utilizando acetonitrilo como solvente de reacción y una combinación de ligandos tipo carboxilato (acetato) y tipo alcohol-amina (trietanolamina (H<sub>3</sub>tea)). Luego de ensayar diferentes condiciones de reacción, logramos cristalizar un novedoso compuesto polinuclear de fórmula  $[Dy^{III}_8Co^{III}_8Na_6(CH_3COO)_{16}(tea)_4(teaH)_4(OH)_{12}(CO_3)_2(H_2O)_7](CH_3COO)_2 \cdot 8H_2O$ . Esta estructura fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal a temperatura ambiente observándose una celda monoclinica ( $I_{2/m}$ ). La estructura molecular es compleja con múltiples puentes carboxilato e hidroxilo e incluyendo dos puentes carbonato. Se la puede describir como dos cuadrados  $\{Co^{III}_4Dy^{III}_4\}$ , conectados entre sí por una estructura tipo “paddle-wheel”  $\{Na_8(CH_3COO)_6\}$ .

Presentamos entonces la caracterización estructural de este compuesto que combina iones Ln(III) y Co(III) siendo el siguiente paso el estudio de sus propiedades magnéticas que estarán gobernadas por el ion Dy(III) dada la naturaleza diamagnética del ion Co(III):



### Referencias

- 1) Guo, F.-S., Science, 2018,362, 1400–1403.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA Y ANTIFÚNGICA DEL COMPLEJO TERNARIO DE COBALTO CON SULFADIAZINA Y 2,2'-BIPIRIDINA

Martínez Medina Juan José<sup>1</sup>, Villa Pérez Cristian<sup>2</sup>, Soria Delia Beatriz<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Nacional del Chaco Austral, P. Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina.

<sup>2</sup> Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CONICET-UNLP), La Plata, Argentina.  
E-mail: juanjoc\_mm09@yahoo.com.ar

**Introducción.** La sulfadiazina ejerce su acción antibacteriana por inhibición competitiva de la enzima dihidropteroato sintasa y es ampliamente utilizada en medicina humana tanto por vía oral como tópica. En ciertas patologías cutáneas (como las quemaduras) en las que los antibióticos sistémicos tienen problemas para llegar al sitio de acción, se emplean formulaciones tópicas. La sulfadiazina argéntica, introducida en 1968, sigue siendo actualmente el tratamiento de primera línea para estos casos. El uso de terapias basadas en metales para el tratamiento de enfermedades infecciosas constituye un campo de creciente interés. Nuestro grupo de trabajo ha reportado previamente la síntesis y el estudio de las propiedades espectroscópicas y magnéticas de un complejo ternario de cobalto, sulfadiazina (SDZ) y 2,2'-bipiridina (bpy) como ligando auxiliar,  $\text{Co}(\text{SDZ})_2\text{bpy}$  [1]. Con el interés en ampliar esos estudios, se llevó a cabo el análisis del perfil antimicrobiano del complejo frente a bacterias y hongos considerados patógenos para el humano.

**Resultados.** El perfil antimicrobiano de la SDZ, bpy y el complejo ternario  $\text{Co}(\text{SDZ})_2\text{bpy}$  se determinó mediante la técnica de macrodilución en agar, lo que permitió calcular la Concentración Inhibitoria Mínima (CIM, concentración más baja capaz de inhibir el crecimiento del microorganismo). La SDZ no mostró actividad antimicrobiana relevante desde una perspectiva clínica ( $\text{CIM} > 1.000 \mu\text{g/mL}$ ) frente a la mayoría de las cepas ensayadas, excepto para *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ( $\text{CIM} = 250 \mu\text{g/mL}$ ), *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 ( $\text{CIM} = 500 \mu\text{g/mL}$ ) y *Candida krusei* ( $\text{CIM} = 250 \mu\text{g/mL}$ ). El ligando bpy mostró actividad antibacteriana relevante frente a las cepas de *Escherichia coli* ATCC 35218, *P. aeruginosa* ATCC 27853, *S. aureus* ATCC 25923 y *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12232, pero no frente al *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 ( $\text{CIM} > 1000 \mu\text{g/mL}$ ). Además, bpy mostró una actividad antimicótica marcada frente a siete cepas de hongos del género *Candida* ( $\text{CIM} = 15,6 \mu\text{g/mL}$ ). El complejo ternario mostró actividad frente a las mismas cepas que el ligando SDZ y adicionalmente frente a *Candida glabrata*. La inclusión de bpy en el complejo ternario mejoró la actividad de la SDZ frente al *S. epidermidis* ( $\text{CIM} = 1.000 \mu\text{g/mL}$ ) y permitió ampliar el espectro de acción frente a *C. glabrata*. En los otros casos el valor de CIM se mantiene igual que el ligando principal SDZ, lo que en ciertas ocasiones significa una CIM superior a la del ligando auxiliar bpy libre.

**Conclusiones.** La modificación de sulfonamidas bacteriostáticas como la SDZ mediante la complejación con metales y co-ligandos nitrogenados podría permitir el desarrollo de nuevos fármacos antimicrobianos con una potencia mejorada o espectro de acción ampliado que incluya tanto bacterias como hongos patógenos.

**Referencias.** [1] Villa Pérez, Cristian et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 4835-4841.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### COMPLEJOS DE Zn(II) Y CANDESARTAN, VALSARTAN Y LOSARTAN. INTERACCIONES CON ALBÚMINA SÉRICA BOVINA

Martínez, Valeria<sup>1</sup>. Ferrer, Evelina<sup>1</sup>. Williams, Patricia A.M<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CONICET-CICPBA-UNLP), Bv 120 N° 1465, La Plata, Argentina.  
williams@quimica.unlp.edu.ar

Candesartán, valsartán y losartán son fármacos antihipertensivos. Previamente, hemos sintetizado y reportado complejos de Zn(II) y con estos fármacos:  $[ZnCand(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  (ZnCand),  $[ZnVals(H_2O)_2]$  (ZnVals) y  $[Zn(Los)_2] \cdot 3H_2O$  (ZnLos) con el objetivo de producir mejoras en las propiedades antitumorales<sup>1,2</sup>. Debido a que la eficacia del fármaco dependerá de su afinidad a la albúmina<sup>3</sup>, la principal proteína plasmática transportadora, en este trabajo hemos determinado la biodisponibilidad de ligandos y complejos a través de la interacción con la albúmina sérica bovina (ABS).

Diferentes concentraciones de los ligandos y complejos fueron incubadas con ASB a 3 temperaturas: 298K, 303K y 310K durante 1 h. Se obtuvieron los espectros de fluorescencia ( $\lambda_{ex}$ : 280 nm;  $\lambda_{em\ max}$ : 336 nm) y se analizaron los datos del quenching de fluorescencia, se hallaron los valores de la constante de unión ( $K_a$ ) y el número de sitios de unión ( $n$ ) y para caracterizar las fuerzas de interacción existentes, se analizaron los parámetros termodinámicos  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$ .

Los resultados arrojaron que, para todos los casos, hubo interacción de ASB con los ligandos y complejos con un quenching de tipo estático. Los valores de  $K_a$  hallados en el orden  $10^3$ - $10^4$  M demostraron una interacción moderada que disminuyó al aumentar la temperatura. Los valores  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$  sugirieron interacciones de Van der Waals y enlace puente de hidrógeno y  $\Delta G < 0$  reveló que el proceso es espontáneo (Tabla 1). Estos estudios indicaron que los complejos podrían ser potencialmente distribuidos por la albúmina en sangre. Estos datos se compararán con valores obtenidos previamente para los complejos de Zn(II) con telmisartán y azilsartán.

Tabla 1. Constantes, sitios de unión y parámetros termodinámicos de la interacción de ABS con los complejos.

Compuestos	T (K)	$K_b$ ( $\times 10^4$ ) ( $Lmol^{-1}$ )	n	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol)	$\Delta G$ (KJ/mol)
ZnLos	298	$7.6 \pm 0.07$	$1.19 \pm 0.14$	$-183.40 \pm 34.1$	$-542.44 \pm 54.2$	$-21.75 \pm 3.89$
	303	$0.8 \pm 0.01$	$1.12 \pm 0.32$			$-19.04 \pm 2.65$
	310	$0.4 \pm 0.01$	$1.14 \pm 0.27$			$-15.24 \pm 1.98$
ZnCand	298	$4.44 \pm 0.17$	$1.19 \pm 0.14$	$-207.21 \pm 23.48$	$-587.29 \pm 79.07$	$-32.20 \pm 7.74$
	303	$1.11 \pm 0.25$	$1.12 \pm 0.32$			$-29.26 \pm 4.72$
	310	$0.70 \pm 0.04$	$1.14 \pm 0.27$			$-28.98 \pm 1.68$
ZnVals	298	$0.57 \pm 0.02$	$0.49 \pm 0.06$	$-49.66 \pm 16.84$	$-75.56 \pm 5.78$	$-27.14 \pm 7.2$
	303	$0.41 \pm 0.07$	$0.52 \pm 0.04$			$-26.77 \pm 3.55$
	310	$0.37 \pm 0.03$	$0.55 \pm 0.03$			$-27.11 \pm 1.71$

#### Referencias

- Martínez, VR., Aguirre, MV., Todaro JS., Piro O., Echeverría GA., Naso LG., Ferrer EG., Williams. PAM., *Biol. Trace Elem. Res.*, **2018**, 186, 413–429.
- V Martínez, VR., Aguirre, MV., Todaro JS., Ferrer EG., Williams. PAM., *New J. Chem.*, **2021**, 45, 939–951.
- Bi S., Sun Y., Qiao C., Zhang H., Liu C., *J. Lumin.*, **2009**, 129, 541–547.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### TRATAMIENTO DE RESIDUOS DE MAGNESIO MEDIANTE UN PROCESO PRODUCTIVO DE REVALORIZACIÓN

Mata Matías Armando, Flexer Victoria, Jurado Melisa, Humada Demetrio

CIDMEJu - Av. Juan A. Rojas S/N, Palpalá (CP 4612), Jujuy  
[m.mata@cidmeju.unju.edu.ar](mailto:m.mata@cidmeju.unju.edu.ar) [vflexer@unju.edu.ar](mailto:vflexer@unju.edu.ar) [karinabelen3824@gmail.com](mailto:karinabelen3824@gmail.com)  
[dhumana@gmail.com](mailto:dhumana@gmail.com)

**Introducción.** Los residuos de magnesio son generados en el proceso de producción de carbonato de litio a partir de salmueras naturales; están compuesto principalmente por hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ) y carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ). Durante el desarrollo del proyecto se analizó la producción de dos compuestos químicos de calidad industrial: sulfato de magnesio ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), conocido como *Sal de Epsom* y cloruro de magnesio ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) conocido como *Bischofita*. A nivel experimental las variables de reacción que se estudiaron son la concentración de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) en un rango de [20-50%], ácido clorhídrico (HCl) de [17-37%] y la temperatura desde [60-100°C]. Se buscó estudiar otra variable como el tiempo, pero al ser reacción prácticamente instantánea no resultó relevante.

**Resultados.** La obtención de *Sal de Epsom* se vio favorecido por la insolubilidad del yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), eliminándose este con un filtrado. El rendimiento de la reacción fue mejorado con la utilización de las aguas madres saturadas en sulfato de magnesio y una evaporación para concentrar la mezcla; de esta manera se logró una mayor cantidad de cristales de *Sal de Epsom* de pureza satisfactoria. La obtención de *Bischofita* se vio dificultada por la disolución casi total de los residuos en solución de ácido clorhídrico, obteniéndose como producto un precipitado de múltiples compuestos mezclados, principalmente por yeso, y muy poca cantidad de *Bischofita* cloruro de calcio. Experimentalmente se lograron cristales húmedos con una composición de 79,93 % de *Sal de Epsom*, reaccionando a 85 °C y empleando ácido sulfúrico diluido al 25 %. Cabe mencionar que los cristales tenían una humedad del 16 % previo realizar la titulación, esto incide en el porcentaje de *Sal de Epsom* en la muestra, de igual manera los resultados obtenidos son muy satisfactorios.

**Conclusiones.** El lavado de las sales solubles es de gran importancia para obtener un producto con una pureza satisfactorio. Las sales solubles (principalmente cloruro de sodio, y en menor medida cloruro de potasio y cloruros de litio) se eliminan casi en su totalidad durante esta etapa. Se logra una fácil separación de la *Sal de Epsom* de los otros compuestos que se forman durante la reacción, principalmente el yeso. Al ser un compuesto muy insoluble, precipita a altas temperaturas, lo que simplifica el proceso de obtención de cristales de *Sal de Epsom*.

Se puede aumentar el rendimiento de obtención de cristales a partir de una combinación de 2 factores, la concentración de sulfato de magnesio y la nucleación. El aumento de la concentración se logra a partir de una etapa de evaporación de agua. Y con la adición de aguas madres se logra un doble objetivo, aumentar la concentración de sulfato de magnesio en la solución y aportar pequeños cristales disueltos que funcionan como centros de nucleación.

Experimentalmente se lograron cristales húmedos con una composición de 79,93 % de *Sal de Epsom*, reaccionando a 85 °C y empleando ácido sulfúrico diluido al 25 %.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MATERIALES HÍBRIDOS CON POTENCIAL ACTIVIDAD BIOLÓGICA Y CATALÍTICA

Mojica S, Ruth D.<sup>1</sup>, Mendoza H., Luis J.<sup>1</sup>, Tebaldi, Myriam C.<sup>1</sup>, Viera, Marisa<sup>2</sup>, Rastelli, Silvia E.<sup>2</sup>, Cabello, Carmen I.<sup>3</sup> y Soria, Delia B.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> CIOp-Centro de Investigaciones Ópticas,

<sup>2</sup> CIDEPINT- Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnologías de Pinturas

<sup>3</sup> CINDECA-Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J. J. Ronco,

<sup>4</sup> CEQUINOR- Centro de Química Inorgánica. <sup>1, 2, 3 y 4</sup>, Centros CONICET CCT La Plata-UNLP-CIC PBA, La Plata, Bs. As. Argentina, e-mail:rudarymojica@gmail.com

**Introducción:** El resultado de la interacción entre un compuesto de coordinación o una sal de iones metálicos de la primera serie de transición y un aluminosilicato, da lugar a un sólido que se define como "Material Híbrido". En nuestro grupo de trabajo se ha realizado el estudio de estos materiales utilizando sales de níquel(II) y como soporte una zeolita natural "clinoptilolita" pura y modificada, presentando propiedades catalíticas<sup>1</sup>. Continuando con el interés en estos materiales, se llevó a cabo el estudio de la interacción de un complejo de cobalto con sulfametazina como ligando (SMT-Co) con diferentes aluminosilicatos: zeolita (clinoptilolita) y arcilla montmorillonita natural (bentonita) y sintética (K10 y K30). Por otra parte, después de analizar varios sistemas híbridos, el que mostro mejores características fue el bi-metálico, arcilla/SMT-Co impregnado con sales de Ni(II). Sistema que fue estudiado.

Todos los materiales híbridos obtenidos fueron calcinados entre 650 y 700°C y caracterizados desde el punto de vista físicoquímico mediante las técnicas de SEM-EDAX, FTIR y DRX y texturales (Adsorción de N<sub>2</sub>). Se estudió además la actividad antibacteriana *in vitro* midiendo halos de inhibición del crecimiento de los materiales frente a cinco cepas bacterianas conocidas, utilizando como control positivo el antibiótico estreptomycinina.

**Resultados:** Los resultados de SEM-EDAX mostraron la presencia de Co(II) o Co(II)/Ni(II) en los materiales y con la ayuda de la espectroscopía FTIR y los diagramas de rayos X se pudo comprobar que la inclusión del complejo metálico no modifica los parámetros de celda de los soportes. Sin embargo, los resultados del análisis textural en relación a la superficie específica, volumen y tamaño de poros de los materiales, están relacionados con el agregado del complejo en la matriz del soporte. Todos los materiales inhibieron el crecimiento de *P. aeruginosa*, mientras que la mayor parte de los híbridos de Co fueron capaces de inhibir el crecimiento de *K. rhizophila*.

**Conclusiones:** Se obtuvieron nuevos materiales híbridos (mono y bimetálicos con tamaños de partícula inferiores a 2 µm) a base del complejo SMT-Co anclado en aluminosilicatos naturales y sintéticos los que mostraron efectos bactericidas frente a determinadas cepas. Los resultados obtenidos permitieron encontrar una relación entre la composición química y las propiedades físicas con la actividad antibacteriana, mediante el método de análisis de componentes principales (PCA).

#### Referencias

<sup>1</sup>R.D. Mojica Sepúlveda, Tesis Doctoral Fac. Ciencias Exactas, UNLP, 2019. <https://doi.org/10.35537/10915/73790>



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIOS DE ACTIVIDAD ANTITUMORAL DEL COMPLEJO DE CRISINA CON EL CATION OXIDOVANADIO(IV). INTERACCIÓN CON ALBÚMINA SÉRICA BOVINA

Naso Luciana G., Ferrer Evelina G. y Williams Patricia A.M.

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR), FCE-UNLP, y 115 (1900) La Plata, Argentina  
e-mail: naso@quimica.unlp.edu.ar

**Introducción:** Crisina es una flavona comúnmente encontrada en la fruta azul de la pasión. Posee diversas propiedades biológicas tales como capacidad antioxidante, anticancerígena, entre otras. Su modificación estructural mediante complejación con el catión oxidovanadio(IV) ( $[\text{VO}(\text{crisina})_2 \cdot \text{etanol}]_2$  (VOcris)) fue previamente publicada<sup>1</sup>.

**Objetivos:** a) Determinar mediante técnicas espectroscópicas (FTIR y fluorescencia) la interacción de crisina y VOcris con la albúmina sérica bovina (ASB). b) Evaluar la capacidad antitumoral de los compuestos sobre células A549 en cultivo y estudiar sus efectos sobre la producción de especies reactivas del oxígeno (EROs).

**Resultados:** Tanto el ligando como el complejo interaccionaron con la ASB, debido a que en ambos casos se observa disminución en la intensidad de fluorescencia en función del aumento de la concentración de compuesto. Los valores de las constantes de unión ( $K_a$ ) indican una interacción moderada de los compuestos con la ABS y los

T (K)	Crisina		VOcris	
	$K_a$ ( $\text{M}^{-1}$ )	n	$K_a$ ( $\text{M}^{-1}$ )	n
298	$2,74 \times 10^4$	1,08	$3,16 \times 10^4$	1,08
302	$1,99 \times 10^4$	1,07	$1,51 \times 10^4$	1,05
310	$0,78 \times 10^4$	1,02	$1,02 \times 10^3$	1,04

valores de n cercanos a 1 demuestran que existe un sitio de unión. La disminución de  $K_a$  con el aumento de la temperatura indica que se reduce la estabilidad compuesto-proteína. Los parámetros

termodinámicos demuestran que ambos pueden ser transportados por la ASB sugiriendo un proceso espontáneo ( $\Delta G < 0$ ) y presencia de puentes de hidrógeno e interacciones de Van der Waals ( $\Delta H < 0$  y  $\Delta S < 0$ ) entre la proteína y los compuestos. El ensayo competitivo de desplazamiento con marcadores de sitio I (indometacina) y II (ibuprofeno) a 298 K, sugiere que crisina se une al sitio II (subdominio IIIA) de ABS y VOcris se une fundamentalmente al sitio I (subdominio IIA). Asimismo se analizaron por FTIR las conformaciones de los componentes de la banda de Amida I ( $1700\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ ) de la ASB cuando interacciona con los compuestos. Los resultados muestran una disminución en el % de la conformación de  $\alpha$ -hélice ( $1650\text{-}1658 \text{ cm}^{-1}$ ) en comparación con ABS (-57% crisina, -42% VOcris) mientras existe un marcado incremento en el % de contribución de las conformaciones hoja plegada  $\beta$  antiparalela y paralela. La interacción con la albúmina provoca un desplegamiento proteico con pérdida significativa de la conformación mayoritaria  $\alpha$ -hélice. Los efectos de crisina y VOcris sobre células A549 demuestran una actividad anticancerígena dependiente de la dosis y el tiempo. Ambos compuestos producen un aumento de las EROs en los tiempos ensayados.

	IC <sub>50</sub> ( $\mu\text{M}$ ), 24 h	IC <sub>50</sub> ( $\mu\text{M}$ ), 48 h	IC <sub>50</sub> ( $\mu\text{M}$ ), 72 h
Crisina	>100	66,4	37,3
VOcris	>100	41,2	6,05

**Conclusiones:** Ambos compuestos pueden ser transportados por la ABS y la actividad anticancerígena del ligando es potenciada por complejación.

**Referencias** 1) Naso, L., Ferrer, G., Lezama, L., Rojo, T., Etcheverry, S., Williams, P. *J Biol Inorg Chem*, **2010**, 15,889-902



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

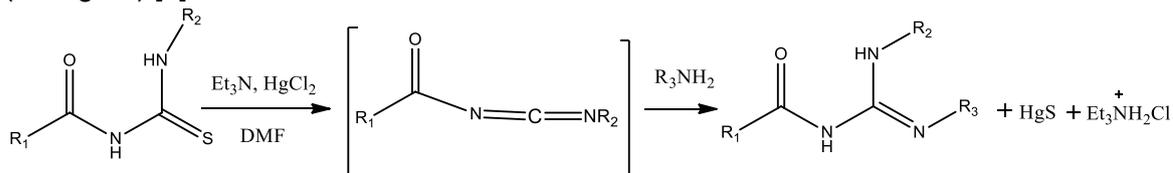
### SÍNTESIS, ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS Y ESTRUCTURALES DE NUEVAS GUANIDINAS DE ACILO

Nossa González Diana L.<sup>1</sup>, Gómez Castaño Arlés<sup>2</sup>, Piro Oscar E<sup>3</sup>, Echeverría Gustavo A<sup>3</sup>, y Erben Mauricio F<sup>1</sup>.

1. CEQUINOR (UNLP, CONICET-CCT La Plata), Argentina.
  2. Laboratorio de Química Teórica y Computacional, QUIMOL, UPTC – Colombia
  3. Instituto de Física La Plata (UNLP, CONICET). 47 y 115, La Plata (1900) Argentina.
- <sup>1</sup> [dliissethn@gmail.com](mailto:dliissethn@gmail.com), <sup>2</sup> [jovanny.gomez@uptc.edu.co](mailto:jovanny.gomez@uptc.edu.co), <sup>3</sup> [erbenmf@gmail.com](mailto:erbenmf@gmail.com).

**Introducción:** Las guanidinas son compuestos nitrogenados que poseen un amplio espectro de actividad biológica. Estas características son atribuidas a su estructura flexible, favorecida por la presencia de tres átomos de nitrógeno en su estructura central, que hacen posible incorporar una amplia variedad de sustituyentes. Es bien conocido que la incorporación de átomos de flúor o grupos fluorados en compuestos orgánicos pueden contribuir al incremento de la estabilidad metabólica, la afinidad de interacción hidrofóbica y la solubilidad lipídica, lo que mejora la tasa de absorción y transporte de un fármaco *in vivo*.

**Resultados:** Se sintetizó una serie de nuevas guanidinas relacionadas entre sí por contener en su estructura el grupo adamantilo y noradamantilo en la posición R<sub>1</sub> y en R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> sustituyentes con átomos de flúor, con un rendimiento de reacción entre el 40-50% (ver figura) [1]



En los espectros FT-IR se asignaron las bandas vibracionales de los grupos N-H, C=O y C=N que están en buen acuerdo con los datos teóricos. Los espectros de RMN muestran la presencia de señales características del grupo guanidina, por ejemplo, en el espectro de <sup>1</sup>H RMN a campos bajos resuenan los dos protones N-H, mientras que RMN <sup>13</sup>C a campos bajos resuenan los carbonos C=O y C=N. Se determinó por difracción de rayos-X la estructura cristalina de tres compuestos de la serie, presentando diferentes sitios para tres átomos de flúor de los anillos fenilo sustituyente en R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, dos de ellos conteniendo adamantilo, el otro noradamantilo. En estas estructuras se observa una interacción intramolecular C=O...H-N fuerte (1,89 – 2,03Å) que favorece la formación de un pseudo-anillo de seis miembros, relacionado con la planaridad del fragmento guanidínico, La estructura supramolecular fue analizada utilizando QTAM.

**Conclusiones:** Las nuevas guanidinas que han sido caracterizadas desde el punto de vista fisicoquímico, espectroscópico, junto al estudio de su geometría y arquitectura supramolecular a través del análisis de la estructura cristalina. Todas las estructuras cristalinas presentan un enlace de hidrógeno intramolecular fuerte denominado “*enlace de hidrogeno de resonancia asistida*”

**Referencias bibliográficas:** [1] Cunha, S., et al. Tetrahedron, 2001. 57(9): p. 1671-1675.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PORO SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA SOD DE UN COMPLEJO DE Cu-Zn INSERTADO EN SILICAS MESOPOROSAS.

Matías E. Patriarca\*, Sandra R. Signorella, Verónica A. Daier.

IQUIR- CONICET (Instituto de Química Rosario), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina

E-mail: [patriarca@iquir-conicet.gov.ar](mailto:patriarca@iquir-conicet.gov.ar)

#### Introducción

Las enzimas superóxido dismutasa (SOD) son un grupo de metaloenzimas que constituyen la principal defensa biológica contra el  $O_2^{\cdot -}$  en organismos aerobios, aerotolerantes y algunos anaerobios obligados. Estas enzimas convierten  $O_2^{\cdot -}$  en  $O_2$  y  $H_2O_2$ . Las enzimas SOD exógenas se han probado como agentes terapéuticos para reducir el daño por estrés oxidativo con un éxito limitado. Por lo tanto, los esfuerzos se han centrado en el diseño de catalizadores antioxidantes de bajo peso molecular (imitadores de SOD) como agentes terapéuticos potenciales con mejor biodisponibilidad que las enzimas SOD administradas exógenamente. El uso de sílicas mesoporosas (SMP) como soporte de complejos bioinorgánicos es de gran interés por su gran superficie, mesoestructura controlable, buena estabilidad mecánica y química y superficie fácilmente modificable<sup>1,2</sup>.

En este trabajo, un complejo mimético de la enzima SOD:  $[CuZn(salpn)Cl_2]$  ( $H_2salpn = 1,3$ -bis(salicylideneamino)propano), se insertó con éxito en los nanocanales de cuatro tipos de SMP: SBA-15, MCM-41, MSN y MSSP con retención de la mesoestructura de sílice. Se realizó el estudio de los compuestos por microscopía: SEM y TEM, para observar la morfología de los materiales; y Adsorción-Desorción de  $N_2$  para caracterizar los poros. Se realizaron espectroscopías TGA, EPR, XANES, UV-Vis, IR y EPR para caracterizar el entorno metálico. Finalmente, se midió la actividad catalítica del tipo SOD con un método indirecto de fotorreducción de NBT como indicador.

#### Resultados y Conclusiones

Se obtuvieron tamaños de poro del orden de 3 nm para MCM-41, MSN y MSSP, mientras que para SBA-15 8,6 nm. El confinamiento impuesto por los nanocanales de sílice tras la encapsulación de complejos, condujo a los materiales híbridos a que sean estables a pH fisiológico, con una relación de pegado superior a 45 mmoles de complejo cada 100g de muestra en todos los casos. Los termogramas indicaron que los compuestos son estables hasta 300 °C. Los espectros de EPR y XANES mostraron que el complejo mantiene su entorno metálico y estructura una vez insertado en las SMPs. Finalmente, la actividad catalítica de tipo SOD fue similar entre el complejo adsorbido en SBA-15 y MCM-41 ( $IC_{50} = 4-6 \mu M$ ) y mejoró con MSN y MSSP ( $IC_{50} = 1,5-2 \mu M$ ). Esto hace que esta estrategia de trabajo sea muy prometedora para el diseño de posibles agentes terapéuticos y/o catalizadores.

#### Referencias bibliográficas

- 1- M. Patriarca, V. Daier, G. Camí, N. Pellegrini, E. Rivière, C. Hureau, S. Signorella. *Microporous and Mesoporous Materials* 279 (2019) 13.
- 2- M. Patriarca, V. Daier, G. Camí, E. Rivière, C. Hureau, S. Signorella. *Journal of Inorganic Biochemistry* 207 (2020) 111050



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NITROSILOS NO HÉMICOS DERIVADOS DE LIGANDOS POLIDENTADOS

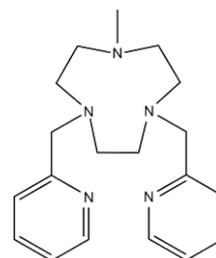
Perdoménico Julián<sup>1</sup>, Levin Natalia<sup>1,2</sup>, Weyhermüller Thomas<sup>2</sup> y Slep Leonardo D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>DQIAQF – INQUIMAE/CONICET, FCEN UBA, Pab. 2, Cdad. Univ., C1425EHA, CABA

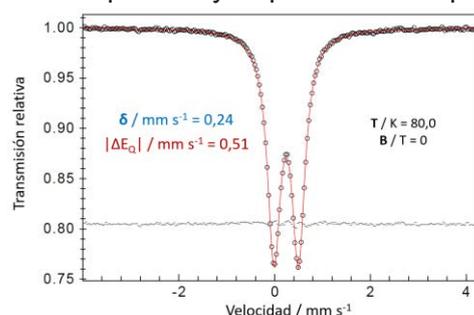
<sup>2</sup>MPI CEC – Mülheim an der Ruhr, NRW, 45470, Alemania

julianperdomenico@gmail.com

**Introducción.** La labilidad de la esfera de coordinación interfiere en los estudios de especies del tipo  $\{\text{FeNO}\}^{6,7,8}$ . Estudios recientes de propiedades redox y ácido-base relevantes para interpretar aspectos de la interacción del óxido nítrico con proteínas se han llevado a cabo en compuestos mononucleares de rutenio, debido a su robustez frente a la pérdida de ligandos. El empleo de ligandos pentadentados permite acceder a familias de especies basadas en hierro, de mayor relevancia biológica.



**Resultados.** Se diseñaron ligandos de tipo  $\text{L}^5\text{py-R}$  que permitieron la preparación de los respectivos  $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{py-R})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{R} = \text{H},^1 \text{OMe}$  y  $(-\text{OMe})_2$ ), conteniendo formalmente NO coordinado a centros de Fe(II). Estas especies se emplearon en estudios estructurales y espectroscópicos (UV-Vis, IR, EPR, Mössbauer). La exploración electroquímica y electroquímica provee acceso a otros estados de oxidación permitiendo la obtención de diagramas potencial vs. pH.



La obtención del compuesto  $[\text{Ru}(\text{L}^5\text{py})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$  permite contrastar especies homólogas de Fe y Ru. Resaltan las diferencias en los potenciales de reducción de las cuplas  $\{\text{MNO}\}^{6/7}$  y  $\{\text{MNO}\}^{7/8}$  y la mayor acidez del HNO coordinado del compuesto ferroso, cuyo  $\text{pK}_a$  resulta casi 3 unidades menor que el de la especie de Ru.

**Conclusiones.** En forma similar a lo reportado<sup>2</sup> para familias de compuestos conteniendo  $\{\text{RuNO}\}^{6,7,8}$ , se observan variaciones significativas en las propiedades al modificar los coligandos. El uso complementario de herramientas computacionales permite racionalizar los distintos comportamientos facilitando la identificación de los aspectos determinantes. La construcción de diagramas de OM permite la adecuada descripción de los enlaces M-NO y M-coligando permitiendo desglosar la influencia y el impacto de distintos factores en las propiedades estudiadas.

### Referencias

- 1) Levin, N.; Perdoménico, J.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Slep, L. D. *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 16058–16064.
- 2) Levin, N.; Osa Codesido, N.; Marcolongo, J. P.; Weyhermueller, T.; Olabe, J. A.; Slep, L. D. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12270-12281.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

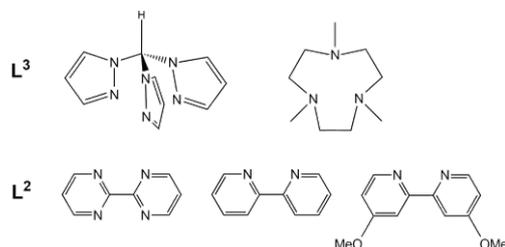
### CORRELACIONES EMPÍRICAS Y CÁLCULO COMPUTACIONAL DE PROPIEDADES REDOX Y ÁCIDO-BASE EN NITROSILOS DE RUTENIO

Perdoménico Julián, Levin Natalia, Fierro Anabella, Cordero Chernek Oswaldo A. y Slep Leonardo D.

DQIAQF – INQUIMAE/CONICET, FCEN, UBA, Pab. 2, Cdad. Univ., C1425EHA, CABA  
julianperdomenico@gmail.com

**Introducción:** La especiación combinada redox y ácido-base constituye un tema de relevancia en la química bioinorgánica del óxido nítrico coordinado a centros metálicos. Los complejos nitrosilados de rutenio han ganado importancia como plataformas para encarar dichos estudios debido a su robustez frente a la pérdida de ligandos. Variaciones en la esfera de coordinación conducen a cambios en las propiedades del NO coordinado, que reflejan la capacidad donora del fragmento metálico. Exploramos aquí esta dependencia, buscando establecer correlaciones entre los potenciales redox de las cuplas  $\{MNO\}^6/\{MNO\}^7$  y  $\{MNO\}^7/\{MNO\}^8$  y las constantes de equilibrio asociadas a las interconversiones  $\{MNO\}^6/\{MNO_2\}$  y  $\{MHNO\}/\{MNO\}^8$ .

**Resultados:** El estudio complementa resultados reportados<sup>1</sup> en familias de especies  $[RuL^3L^2(NO)]^{n+}$  incorporando nuevos coligandos según el esquema de la derecha. La información experimental se complementa con cálculos de DFT que permiten racionalizar las tendencias observadas, a la vez que proveen herramientas para la estimación cuantitativa. Los resultados muestran correlación lineal entre los valores de  $E^\circ$  y el  $pK_a$  del HNO coordinado al variar  $L^2$  manteniendo  $L^3$ . Los cálculos computacionales, empleando distintas combinaciones de funciones de base y funcionales, reproducen cuali- y cuantitativamente las diferencias observadas entre las distintas especies.



**Conclusiones:** Las correlaciones empíricas entre  $pK_a$  (HNO) y  $E^\circ$  ( $\{MNO\}^6/\{MNO\}^7$ ) proveen acceso a la estimación de propiedades asociadas a los estados de oxidación más bajos, que en muchos casos pueden ser de difícil acceso y/o manipulación, en series homólogas. El estudio computacional sistemático facilita la racionalización de las tendencias y provee herramientas relevantes para la estimación cuantitativa de propiedades de especies  $\{MNO\}^{6,7,8}$ . La utilización combinada de información experimental y herramientas computacionales resulta en un método con alto poder predictivo. En combinación con las aproximaciones computacionales constituyen una vía para asistir en la selección de la esfera de coordinación en etapas de diseño de especies con propiedades preseleccionadas.

#### Referencias

(1) Levin, N.; Osa Codesido, N.; Marcolongo, J. P.; Weyhermueller, T.; Olabe, J. A.; Slep, L. D. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12270-12281.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NUEVO COMPLEJO DINUCLEAR DE POLIPIRIDINA DE Ru(II) CON CAPACIDAD PARA CATALIZAR LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE AGUA

Peyrot Analia Mercedes<sup>1</sup>, Fagalde Florencia<sup>1</sup>

INQUINOA (CONICET-UNT), Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (T4000INI), San Miguel de Tucumán, Argentina.  
[analia.peyrot@fbqf.unt.edu.ar](mailto:analia.peyrot@fbqf.unt.edu.ar)

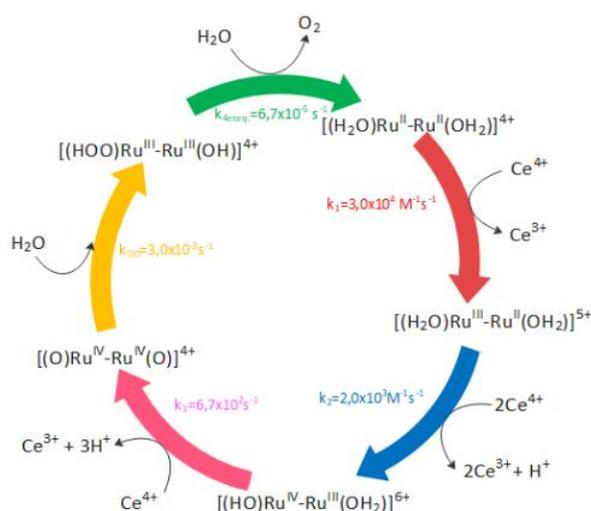
#### Introducción

El primer complejo dinuclear capaz de oxidar agua a oxígeno molecular fue el “dímero azul”. Este complejo muestra una baja eficiencia en medio homogéneo en comparación con complejos dinucleares puenteados por ligandos polipiridínicos.

En este trabajo se sintetizó un nuevo complejo dinuclear de polipiridina de Ru(II),  $[\{Ru(tpy)(OH_2)\}_2(\mu-dpp)](PF_6)_4$  (**1**) a partir del complejo  $[\{Ru(tpy)Cl\}_2(\mu-dpp)](PF_6)_4$  (**2**) (con tpy=2,2':6'2"-terpiridina y dpp=2,3-bis(2-piridil)pirazina). A los complejos se los caracterizó fisicoquímicamente mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas. Para (**1**) se realizaron medidas cinéticas y de evolución de oxígeno a pH=1 (CF<sub>3</sub>COOH 0,1 M) usando Ce(IV) como oxidante de sacrificio, para determinar las constantes de velocidad del ciclo catalítico y los parámetros de eficiencia catalítica turn over frequency (TOF) y turn over number (TON).

#### Resultados y Conclusiones

En la figura se observa el ciclo catalítico de oxidación de agua con los valores de las constantes de velocidad encontradas para (**1**). Los valores de TOF y TON son  $2,8 \times 10^{-3} s^{-1}$  y 7,1, respectivamente.



El complejo (**1**) cataliza la reacción de oxidación del agua mediante un mecanismo de ataque nucleofílico del agua. Los valores de  $k_1$  y  $k_{OO}$  tienen un orden de magnitud mayor que las encontradas para  $[Ru(tpy)(dpp)OH_2]^{2+}$  mientras que  $k_4$  es un orden de magnitud menor. El valor de TOF para (**1**) presenta el mismo orden de magnitud que el dímero azul,<sup>1</sup> un orden de magnitud menor que  $[\{Ru(tpy)OH_2\}_2(bpp)]^{4+}$ <sup>2</sup> y un orden de magnitud mayor que

$[Ru(tpy)(dpp)OH_2]^{2+}$ . Además, el rendimiento catalítico de (**1**) es mayor que los reportados para los complejos dinucleares antes mencionados.

#### Referencias Bibliográficas

- 1) Nagoshi, K., Yamashita, S., Yagi, M., Kaneko, M., *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1999**, 144, 71-76.
- 2) Sens, C., Romero, I., Rodríguez, M., Llobet, A., Parella, T., Benet-Buchholz, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7798-7799.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EXTENDIENDO EL TIEMPO DE VIDA DE ESTADOS MLCT DE CROMÓFOROS *trans*-[CIRu(py)<sub>4</sub>L]: ESTRATEGIAS BASADAS EN MODIFICACIONES QUÍMICAS

Ramirez-Wierbicki Ivana<sup>1,2</sup> y Cadranel Alejandro<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Piso 3, C1428EHA, Bs. As., Argentina.

<sup>2</sup> INQUIMAE, CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de Química Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE), Pab. 2, Ciudad Universitaria, C1428EHA Buenos Aires, Argentina

<sup>3</sup> Department of Chemistry and Pharmacy, Interdisciplinary Center for Molecular Materials, Friedrich-Alexander Universität, Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 3, 91058, Erlangen, Germany

[ivana.rw6@gmail.com](mailto:ivana.rw6@gmail.com)

#### Introducción

Las tetrapiridinas de rutenio son atractivos bloques de construcción supramoleculares para aplicaciones en esquemas de conversión de energía solar. Poseen algunas ventajas respecto a sus análogos que contienen el fragmento {Ru(bpy)<sub>2</sub>}. Por ejemplo, presentan una mayor densidad cromofórica, y la sustitución de los ligandos axiales preserva la geometría *trans*, lo cual permite el ensamblado de arreglos de geometría lineal. Sin embargo, los cortos tiempos de vida de sus estados excitados MLCT, que se encuentran en el orden de los picosegundos, impiden su participación en procesos de transferencia electrónica o energética bimoleculares o de largo alcance. En este trabajo se exploran dos estrategias para extender el tiempo de vida del estado excitado del complejo Ru(pz)<sup>+</sup>, basadas la modificación química del N distal de la pirazina. Para ello, se sintetizaron y caracterizaron el monómero Ru(Mepz)<sup>2+</sup> y el dímero puenteado por pirazina Ru(μ-pz)Ru<sup>2+</sup>.

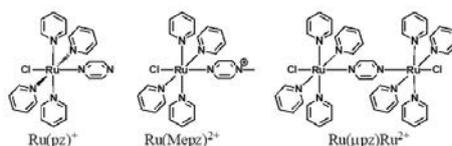


Figura 1. Esquema de los complejos estudiados.

#### Resultados y conclusiones

La caracterización fisicoquímica de los complejos sintetizados se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas. Se estudió la dinámica de estados excitados por espectroscopía ultrarrápida de absorción de transiente. El tiempo de vida de 8 ps del estado MLCT de Ru(pz)<sup>+</sup> aumenta en dos órdenes de magnitud como consecuencia de las modificaciones químicas introducidas, resultando ser de 1,82 y 1,46 ns para Ru(Mepz)<sup>2+</sup> y Ru(μ-pz)Ru<sup>2+</sup> respectivamente. Se puede comprender este resultado en términos de las barreras cinéticas para la interconversión entre diferentes estados excitados. El ligando aceptor Mepz<sup>+</sup> estabiliza los estados MLCT respecto a los LF, centrados en el metal, por lo que la población térmica de los segundos a expensas de los primeros resulta desfavorecida. En el dímero el estado MBCT de configuración {Ru<sup>II+δ</sup>(μpz<sup>-</sup>)Ru<sup>II+δ</sup>} el tiempo de vida es marcadamente al similar al de Ru(Mepz)<sup>2+</sup>. La estabilización de dicho estado excitado ocurre principalmente por el efecto inductivo que introduce el segundo centro metálico. En ambos casos, los tiempos de vida son lo suficientemente largos para permitir la participación en procesos bimoleculares de transferencia electrónica o energía fotoinducida.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE UNA NUEVA FAMILIA DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN BASADOS EN LIGANDOS DERIVADOS DE AMINOÁCIDOS, Y ESTUDIO DE SU APLICACIÓN COMO ELECTROCATALIZADORES BIOMIMÉTICOS DE NITRITOREDUCTASAS

Rey, Juan Manuel<sup>1</sup>; Movilla, Federico<sup>1</sup>; Suárez, Sebastián<sup>1</sup> y Di Salvo, Florencia<sup>1</sup>.

DQIAQF/INQUIMAE-CONICET, FCEN, UBA, Ciudad de Buenos Aires.

[juanmarey@qi.fcen.uba.ar](mailto:juanmarey@qi.fcen.uba.ar)

Las metaloproteínas involucradas en procesos de óxido-reducción son fundamentales para el normal desarrollo de cualquier organismo.<sup>1</sup> Asimismo, se observa comúnmente cómo la selectividad y funcionalidad dependen también de modificaciones sutiles en el ambiente supramolecular del sitio activo conservado de las mismas. El uso de compuestos a base de aminoácidos enantioméricamente puros como ligandos para la construcción de sistemas de coordinación biomiméticos, representa una alternativa prometedora para el desarrollo de nuevos catalizadores para estudiar procesos relevantes para la biología.<sup>2</sup>

En este trabajo se presenta la síntesis de dos compuestos derivados del aldehído piperonal y los aminoácidos L-Alanina (**L1**) y L-Fenilalanina (**L2**), y se explora su uso como ligandos en diversos compuestos de coordinación de iones Cu, Ni y Zn. Su estructura fue determinada por rayos X de monocristal (Figura 1), y los mismos fueron caracterizados por espectroscopía IR y UV-Visible y electroquímica. Las interacciones intra e intermoleculares entre los ligandos, principalmente  $\pi$ -stacking y enlaces de hidrógeno, son determinantes en la formación de los complejos y permiten la estabilización de estructuras con geometrías muy variadas. Por otra parte, por su similitud con el sitio activo de las nitritoreductasas de algunas bacterias, los complejos de cobre obtenidos se han estudiado como potenciales catalizadores en la generación de NO a partir de nitrito. Además del estudio experimental, se realizaron cálculos de DFT que permiten confirmar las propiedades estructurales observadas y los posibles intermediarios del proceso electrocatalítico.

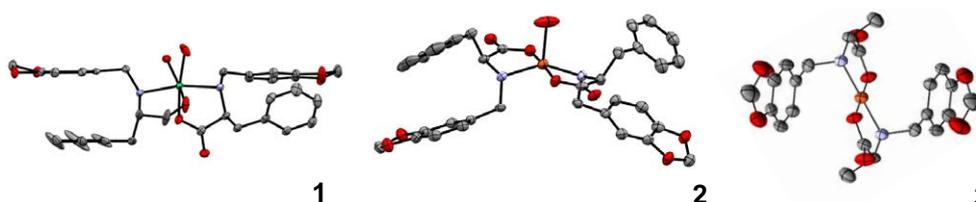


Figura 1. Ilustración de la diversidad estructural de los complejos obtenidos: octaédrica en el caso de  $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (1), piramidal para  $[\text{Cu}(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$  (2) y cuadrada plana para  $[\text{Cu}(\text{L}_1)]$  (3). Código de colores: C = gris, O = rojo, N = azul, Cu = naranja, Ni = verde (los átomos de hidrógeno se omitieron por claridad).

#### Referencias

- 1) S. Horrell et Al., *Metlomics*, **2017**, 9, 1470.
- 2) S. Aoki et Al., *Chem. Eur. J.* **2009**,15, 10570.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NATURALEZA ZWITERIONICA DE UNA BASE DE SCHIFF EN EL CRISTAL. UN CO-PRODUCTO CLAVE.

Rodríguez María R.<sup>1</sup>, Piro Oscar E.<sup>2</sup>, Echeverría Gustavo A.<sup>2</sup>, Espino Gustavo A.<sup>3</sup>,  
Parajón-Costa Beatriz S.<sup>1</sup>, González-Baró Ana C.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CEQUINOR (CONICET-CCT La Plata, UNLP), Bvd.120 N°1465, B1900AVV La Plata.

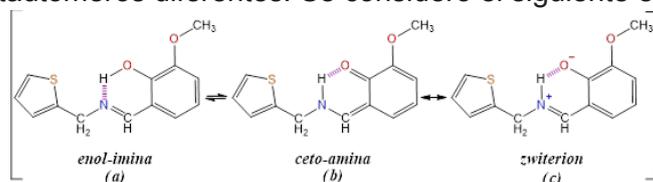
<sup>2</sup> IFLP (CONICET-CCT La Plata, UNLP), CC 67, B1900AVV, La Plata.

<sup>3</sup> Depto de Química, Univ. de Burgos, Pza. M. Bañuelos s/n, E09001, Burgos, España.

[mariarosar@quimica.unlp.edu.ar](mailto:mariarosar@quimica.unlp.edu.ar)

**Introducción:** De la síntesis de una base de Schiff (*BS*) previamente estudiada en nuestro grupo<sup>1</sup>, derivada de *o*-vanillin (*o*-HVA) y 2-tiofenometilamina, se aisló un co-producto (*CP*). Su caracterización condujo a estudios complementarios y un nuevo análisis de las propiedades estructurales de *BS*, tanto en el sólido como en solución.

**Resultados:** *CP* cristaliza en el grupo espacial P-1 del sistema triclinico ( $Z=2$ ). Se forma por condensación de 2-tiofenometilamina con dos moléculas de *o*-HVA, con la formación de 4 anillos condensados de 6 átomos cada uno (Figura 1). El mecanismo de reacción propuesto indicaría la presencia del grupo NH en la *BS* inicialmente formada. Medidas de RMN para *BS* en MeOH mostraron la presencia de una única especie, como se determinó en DMSO, sin embargo, los espectros UV-vis indican que se trata de tautómeros diferentes. Se consideró el siguiente equilibrio:



Los datos cristalográficos, junto a la concordancia en los espectros <sup>13</sup>C y las diferencias en <sup>1</sup>H RMN para ambos solventes, permiten descartar la forma (b) tanto en las

soluciones como en el sólido. Medidas de reflectancia difusa indican que la especie en el sólido es coincidente con la presente en MeOH, lo que está de acuerdo con el ajuste de los datos de DRX a una estructura con el grupo NH, (c).

**Conclusiones:** La obtención y caracterización de un coproducto en la síntesis de una *BS*, junto al análisis de resultados espectroscópicos en el sólido y en solución, permite determinar que se trata de un ejemplo de la presencia de la forma *zwitterion* en un cristal.

#### Referencia

1) Rodríguez, M. R.; Del Plá, J.; Piro, O. E.; Echeverría, G. A.; Espino, G.; Pis-Diez, R. Parajón-Costa, B. S.; González-Baró A.C, *J. Mol. Struct.* **2018**, *1165*, 381–390.

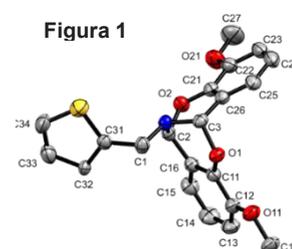


Figura 1



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{bpy})(\mu\text{NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^-$

Scarcasale Franco<sup>1</sup>, Ivana Ramírez-Wierzbicki<sup>1</sup>, Cadranel Alejandro<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> INQUIMAE-CONICET y DQIAQF-UBA. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Ciudad Universitaria, Pab.II, Piso 3, C1428EHA, Bs. As., Argentina.

<sup>2</sup> Department of Chemistry and Pharmacy, Interdisciplinary Center for Molecular Materials, Friedrich-Alexander Universität, Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 3, 91058, Erlangen, Germany

[francoscarca@hotmail.com](mailto:francoscarca@hotmail.com)

### Introducción

Las polipiridinas de rutenio presentan alta absorptividad en el visible y estados excitados con largos tiempos de vida. Estas características las vuelven atractivas para su aplicación como cromóforos en celdas solares o en fotocatalisis, pues son capaces de involucrarse en reacciones de transferencia de energía o electrones. Por ejemplo, en  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{bpy})(\mu\text{NC})\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6](\text{TPP})$  ( $\text{RuOs}^-$ , fig.1), el fragmento aceptor de electrones  $\{\text{Os}(\text{CN})_6\}$  es capaz de desactivar oxidativamente el estado excitado MLCT. Para estudiar los detalles de la transferencia de electrones fotoinducida en estos sistemas, es necesario contar con una molécula de referencia, que posea una estructura similar a  $\text{RuOs}^-$  pero sin fragmentos aceptores. En este trabajo se presentará la síntesis y caracterización del dímero  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{bpy})(\mu\text{NC})\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6](\text{TPP})$  ( $\text{RuCo}^-$ , fig.1), que porta la misma carga que  $\text{RuOs}^-$ , un ion  $\text{Ru}(\text{II})$  con el mismo campo de ligandos, e incluye el hexacianometalato de  $\text{Co}(\text{III})$  que es inerte frente a la transferencia de electrones.

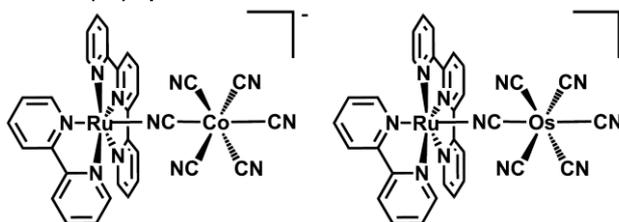


Figura 1. Estructuras de los complejos estudiados:  $\text{RuCo}^-$  (izquierda) y  $\text{RuOs}^-$  (derecha).

### Resultados y conclusiones

La electroquímica de  $\text{RuCo}^-$  presenta un potencial de reducción de  $-1,8 \text{ V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  en DMSO, que se atribuye a la reducción en un electrón del fragmento  $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}$ . Éste valor es muy bajo en comparación al de  $-0,6 \text{ V}$  medido para  $\{\text{Os}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}$  y demuestra que  $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}$  no es aceptor de electrones. La espectroscopía de absorción muestra una banda MLCT en  $460 \text{ nm}$ , mientras que la emisión tiene su máximo en  $640 \text{ nm}$ . La determinación del tiempo de vida de emisión mediante TCSPC revela un decaimiento monoexponencial con una constante de  $1,2 \text{ ns}$ . Este resultado está en concordancia con los experimentos de espectroscopía de absorción de transiente de femtosegundo (fsTAS), que revelan que  $\text{RuCo}^-$  se comporta como una típica polipiridina de rutenio. En contraste, los resultados de fsTAS para  $\text{RuOs}^-$  muestran la coexistencia de dos estados MLCT, que difieren en la configuración electrónica del hueco y tienen reactividades distintas frente a la transferencia de electrones.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS HIDROXIAPATITA-BIOMASA

Scheverin Verónica Natalia, Horst María Fernanda, Lassalle Verónica.

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.  
veronica.scheverin@uns.edu.ar

#### Introducción:

La obtención de adsorbentes híbridos compuestos a partir de residuos agroindustriales y minerales inorgánicos resulta de gran interés debido a su bajo costo. Por otro lado, este tipo de materiales garantizan el máximo aprovechamiento de los recursos contribuyendo al cuidado del medio ambiente. El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar nanomateriales compuestos basados en biomasa de origen agrícola y nanopartículas de hidroxiapatita (HAP) mediante síntesis hidrotermal, con el propósito de obtener materiales aptos para su aplicación en la remediación de aguas contaminadas.

#### Metodología y resultados:

El nanocompuesto hidroxiapatita-biomasa (HAP-C) empleando síntesis. Se estableció una relación nominal HAP: biomasa de 4:1. Para ello una cantidad apropiada de biomasa se puso en contacto con una solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y se la sometió a tratamiento por ultrasonido durante 1 h. A esta dispersión se le añadió una solución de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  y se ajustó el pH a 12 con NaOH. Luego de 30 minutos de agitación, la mezcla resultante se llevó a un reactor hidrotermal durante 4 horas a  $150^\circ\text{C}$ .

Los difractogramas DRX obtenidos (Fig. 1a) muestran que la hidroxiapatita conserva su estructura cristalina al formar parte del nanocompuesto. Los espectros FTIR indican que la interacción entre la hidroxiapatita y la biomasa se daría a través de interacciones que comprometen a los grupos carbonilos ( $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{COO}^-$ ). Por otro lado, los estudios morfológicos y de potencial Z ( $\zeta$ ) en función del pH (Fig. 1b), indicarían que la hidroxiapatita se deposita sobre la biomasa, recubriéndola.

#### Conclusiones:

Se obtuvo un material híbrido a partir de nanopartículas de hidroxiapatita y biomasa. Resultados preliminares demuestran el potencial del mismo como material adsorbente para la remediación de aguas.

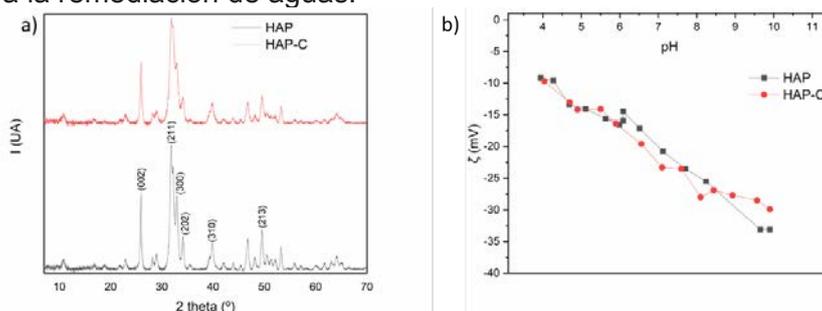


Fig. 1 a) Difractogramas DRX b) Evolución del  $\zeta$  en función del pH para HAP y HAP-C



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

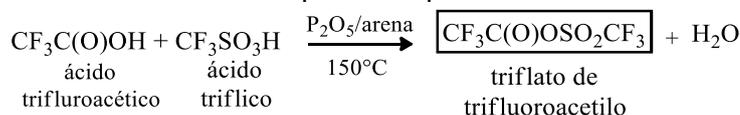
### ESTUDIO VIBRACIONAL EXPERIMENTAL Y TEORICO DEL TRIFLATO DE TRIFLUOROACETILO

Spaltro Agustín, Peluas Melina G., Della Védova Carlos O. y Romano Rosana M.

CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (CP 1900), Argentina.  
aspaltro@quimica.unlp.edu.ar

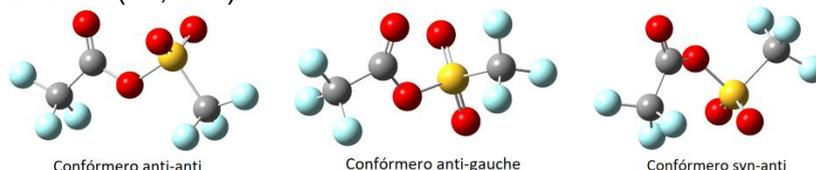
**Introducción.** Compuestos de fórmula general  $\text{XC}(\text{O})\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ , fueron obtenidos por nuestro grupo de investigación por la reacción entre  $\text{XC}(\text{O})\text{SCI}$  y la sal triflato de plata,  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ .<sup>1,2</sup> En este trabajo se intentó la síntesis antes mencionada del derivado con  $\text{X} = \text{CF}_3$ , triflato de trifluoroacetilo (TTFA), aunque aún sin éxito. El compuesto se sintetizó por un método alternativo, y se estudiaron sus propiedades vibracionales por métodos experimentales y teóricos.

**Resultados.** La síntesis del TTFA se llevó a cabo mediante una reacción de condensación entre dos ácidos<sup>3</sup>, en relación equimolar, aislándose y purificándose en línea de vacío mediante una destilación trampa a trampa.



Se determinaron las propiedades vibracionales de la fase gaseosa mediante espectroscopia FTIR. Para poder interpretar el espectro experimental se investigó la existencia de posibles conformeros por métodos DFT. Para ello se calculó la superficie de energía potencial por variación independiente de dos ángulos diedros,  $\tau_1(\text{CCOS})$  y  $\tau_2(\text{COSC})$  empleando la aproximación B3LYP/6-31+G\*. Los mínimos fueron posteriormente optimizados y se calcularon los espectros vibracionales.

**Conclusiones.** Se encontraron teóricamente 3 estructuras estables, *anti-anti*, *anti-gauche* y *syn-anti*. El espectro IR experimental en fase gaseosa pudo ser interpretado por la sola presencia del conformero *anti-anti* de menor energía, en acuerdo con la población calculada (93,79%).



**Agradecimientos.** Al CONICET (PUE-17-BD20170173CO), la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP (11/X822) y la ANPCyT (PICT-2018-4355) por el apoyo financiero.

#### Referencias

- 1) Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Novikov, V. P.; Oberhammer, H.; Parsons, S.; Romano, R. M.; Zawadski, A., *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 4064.
- 2) Della Védova, C. O., Downs, A. J., Moschione, E., Parsons, S., Romano, R. M., *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 8143.
- 3) Taylor, S. L., Forbus, Jr. T. R., Martin, J. C., *Org. Synth.*, 1990, 7, 506.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### OXIDACIÓN FOTOQUÍMICA DEL CLORURO DE DICLOROACETILO EN FASE GASEOSA Y EN MATRIZ DE ARGÓN

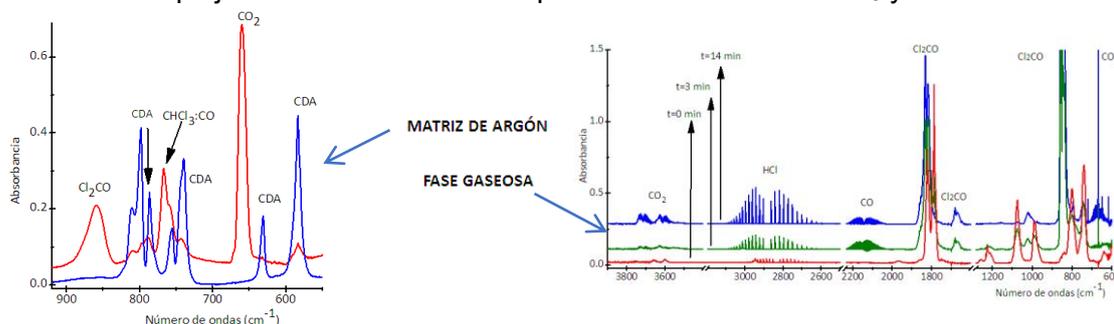
Tamone Luciana M., Picone A. Lorena y Romano Rosana M.

CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (CP 1900), Argentina.

[ltamone@quimica.unlp.edu.ar](mailto:ltamone@quimica.unlp.edu.ar)

**Introducción.** En este trabajo se estudiaron los mecanismos de oxidación fotoquímica en fase gaseosa y en matrices de argón a temperaturas criogénicas del cloruro de dicloroacetilo (CDA).<sup>1</sup> El CDA es un compuesto intermediario en la reacción fotoquímica entre tricloroeteno (TCE) y oxígeno molecular en condiciones de matriz.

**Resultados.** Mezclas gaseosas de CDA y O<sub>2</sub> en diferentes proporciones y de CDA, O<sub>2</sub> y Ar depositadas en una ventana enfriada a ~ 10 K fueron irradiadas con luz de diferentes rangos de energía. La evolución de las reacciones fue monitoreada mediante espectroscopia FTIR. La reacción fotoquímica entre CDA y O<sub>2</sub> en fase gaseosa conduce a la formación de Cl<sub>2</sub>CO, HCl y CO<sub>2</sub>. En un mecanismo alternativo se produce la inserción del birradical Cl<sub>2</sub>C: en el enlace C–C del CDA, dando lugar a la especie cloruro de 2,2,3,3 tetracloropropilo (CTP). En matriz de argón la reacción conduce a la formación de fosgeno y dióxido de carbono, así como también a la producción de CO a partir de la descomposición fotoquímica del Cl<sub>2</sub>CO. En otros sitios de matriz el CDA fotoliza formando dicloroaceteno como producto intermediario, y diferentes complejos moleculares de estequiometría 1:1 entre CHCl<sub>3</sub> y CO.



**Conclusiones.** Las diferencias en los mecanismos en fase gaseosa y en condiciones de matriz pueden ser explicadas debido a que el aislamiento en matriz restringe los procesos a aquellos de baja molecularidad y por la posibilidad de aislar en matrices especies poco estables o formas de mayor energía.

**Agradecimientos.** Al CONICET, la UNLP (UNLP-11/X822) y la ANPCyT (PICT 2014-3266).

#### Referencias

- 1) Tamone, L. M., Picone, A. L. y Romano, R. M., *J. Photchem. Photobiol.* **2021**, 6, 100019.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE LOS DÍMEROS DEL CLORURO DE DICLOROACETILO

Tamone Luciana M.<sup>1</sup>, Picone A. Lorena<sup>1</sup> y Romano Rosana M.<sup>1</sup>

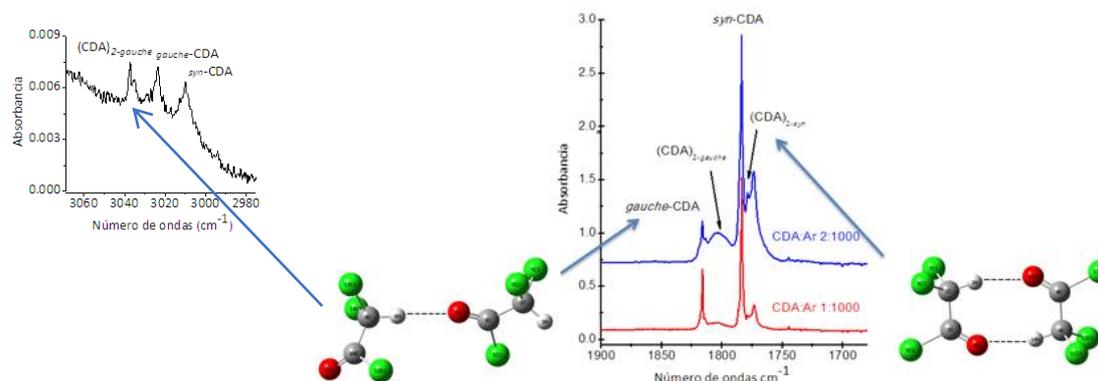
<sup>1</sup>CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (CP 1900), Argentina.

[ltamone@quimica.unlp.edu.ar](mailto:ltamone@quimica.unlp.edu.ar)

#### Introducción

Como parte de un proyecto más general dedicado al estudio de reacciones de interés atmosférico de compuestos halogenados, y en particular del cloruro de dicloroacetilo (CDA)<sup>1</sup>, se detectaron y estudiaron por la técnica de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas especies diméricas de este compuesto.

#### Resultados



El CDA presenta dos conformeros en equilibrio, el *syn*, más estable y el *gauche*. Los espectros IR del CDA aislado en matriz de argón a ~10K presentaron señales adicionales que fueron asignadas a especies diméricas. Las posibles estructuras de los dímeros del CDA se estudiaron por métodos computacionales, y se simuló los espectros IR teóricos. El dímero más estable,  $(\text{CDA})_2\text{-syn}$ , se muestra en la Figura junto con el dímero  $(\text{CDA})_2\text{-gauche}$ .

#### Conclusiones

A partir de la comparación de los espectros IR experimentales en condiciones de matriz y los calculados se concluye que se encuentran presentes tanto el dímero del conformero *syn* (más estable, y con una estructura cíclica con dos puentes de hidrógeno) como el dímero del conformero *gauche*.

**Agradecimientos.** Al CONICET, la UNLP (UNLP-11/X822) y la ANPCyT (PICT 2014-3266).

#### Referencias

- 1) Tamone, L. M., Picone, A. L. y Romano, R. M., *J. Photochem. Photobiol.* **2021**, 6, 100019.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE COMPLEJOS DE Cu(I) DERIVADOS DE POLIPIRIDINAS

**Tomás, Federico M. A., Peyrot, Analía M., Fagalde, Florencia**

**INQUINOA-CONICET-UNT-Cátedra de Química Inorgánica II, Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Ayacucho 471-(T4000INI) San Miguel de Tucumán, Argentina.**

**Email: [federicomatomas@gmail.com](mailto:federicomatomas@gmail.com)**

#### Introducción:

Los compuestos de coordinación derivados de metales de transición pueden ser usados como sensibilizadores de celdas solares, catalizadores para fotooxidación de agua o fijadores de CO<sub>2</sub>. Entre ellos, el Cu se presenta como un metal abundante, eco-amigable y de bajo costo; características ideales a la hora de producir a gran escala diversos dispositivos fotoeléctricos. Para estabilizar la configuración d<sup>10</sup> en dicho metal, se requieren ligandos con grupos voluminosos, los cuales mediante impedimento estérico evitarían los procesos de reorganización estructural involucrados en la oxidación del Cu(I) a Cu(II).

#### Resultados y Conclusiones:

En este trabajo se abordó la síntesis y caracterización fisicoquímica de cuatro complejos homolépticos de Cu(I) de fórmula [Cu(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (con L=1,10-fenantrolina; 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina; 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina y 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina). Dichos compuestos fueron caracterizados por análisis químicos y mediante técnicas espectroscópicas (UV-visible e infrarroja), electroquímicas (voltamperometría cíclica, VC) y mediante espectroelectroquímica UV-visible.

Los espectros IR en pastillas de KBr, evidenciaron la presencia de sales de PF<sub>6</sub><sup>-</sup> en tres de los complejos sintetizados y de ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> en solo uno de ellos como contraión. En los ligandos con grupos metilos como sustituyentes se observaron los conjuntos de señales para los modos simétricos y antisimétricos νC<sub>sp2</sub>-H y νC<sub>sp3</sub>-H, y las correspondientes a los ligandos bipiridínicos y fenantrolínicos. Mediante espectroscopia UV-Visible en solución de CH<sub>3</sub>CN se asignaron los principales procesos de transferencia electrónica, encontrándose intensas bandas centradas en los ligandos en la región UV y transiciones de transferencia de carga de dos procesos superpuestos metal-a-ligando en la región visible, correspondientes a las bandas I y II reportadas por la bibliografía, debido al efecto Jahn-Teller, lo que posiciona a los complejos en un estado intermedio entre las simetrías D<sub>2d</sub> y D<sub>2</sub>. Medidas de espectroelectroquímica permitieron racionalizar el efecto de la oxidación sobre los espectros UV-Vis.

Por VC en CH<sub>3</sub>CN se observaron los potenciales de oxidación para las cuplas Cu(II)/Cu(I) y Cu(III)/Cu(II), así como los potenciales de reducción para los ligandos coordinados y para Cu(I)/Cu(0), con la consecuente formación de un depósito metálico. Los potenciales cercanos a E= 0 V para la primera oxidación permitieron explicar su inestabilidad en solución.

Cálculos mecano-cuánticos del tipo DFT y TD-DFT utilizando los conjuntos de funciones base B3LYP/6-31G(d) y B3LYP/6-311G(d), mostraron una buena concordancia con los valores experimentales. Por otra parte cálculos teóricos realizados sobre los mismos complejos sustituyendo un metilo por CN<sup>-</sup> en uno de los ligandos mostraron resultados alentadores en su posible uso en celdas solares sensibilizadas por colorantes.

En **conclusión** se sintetizaron 4 nuevos complejos de Cu(I) con ligandos poco impedidos los cuales podrían servir de anclaje en celdas solares sensibilizadas por colorantes después de su mono-funcionalización con un grupo nitrilo.

#### Referencias:

- 1) Wills, K. A., Mandujano-Ramírez, H. J., Merino, G., Mattia, D., Hewat, T., Robertson, N., Oskam, G., Jones, M. D., Lewis, S. E. & Cameron, P. J. *RSC Advances*, **2013**, 3(45), 23361–23369.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INESPERADO COMPORTAMIENTO ESTRUCTURAL DE OXALATOS DOBLES DEL TIPO $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$

Torres, María M.<sup>1</sup>, Palacios, Daniel<sup>1</sup>, González-Baró, Ana C.<sup>2</sup>, Barone, Vicente L.<sup>2</sup> y Baran, Enrique J.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de la Patagonia Austral, 9400-Río Gallegos y Departamento de Ciencias Básicas, UTN-Facultad Regional Santa Cruz, 9400-Río Gallegos.

<sup>2</sup> Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-UNLP/CONICET/CICPBA), Bvd.120, No. 1465, 1900-La Plata.

E-mail:mamatorres29@gmail.com

**INTRODUCCIÓN.** La mayoría de los oxalatos metálicos de estequiometría  $M^{II}(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ , presentan dos formas polimórficas llamadas modificación  $\alpha$  (monoclínica, grupo espacial  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ) y modificación  $\beta$  (ortorrómbica, grupo espacial  $Cccm$ ,  $Z = 8$ ). Estas dos formas polimórficas se originan en pequeñas diferencias en el apilamiento tridimensional de capas sucesivas del complejo, produciendo un reordenamiento de los puentes de hidrógeno entre las capas. Desde el punto de vista termodinámico, la modificación  $\alpha$  es la forma más estable y la transformación  $\beta \rightarrow \alpha$  es irreversible<sup>1</sup>). Para avanzar en el conocimiento de las características estructurales y espectroscópicas de este tipo de complejos preparamos una serie de oxalatos dobles del tipo  $MM'(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$  (con  $MM' = MnCo, MnNi, MnZn, CoNi, CoCu, CoZn, NiCu, NiZn$  y  $CuZn$ ) así como  $MgM(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$  (con  $M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ ).

**RESULTADOS.** Curiosamente, el estudio estructural de estos complejos, realizado por difracción de rayos X en polvos, mostró en todos los casos una fuerte analogía estructural con la forma  $\beta$  de los oxalatos simples  $M^{II}(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Esto es muy llamativo porque ocurre aún en el caso de los oxalatos dobles conteniendo  $Mg(II)$ , siendo conocido el hecho de que el  $\beta$ - $Mg(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  es relativamente difícil de obtener y estabilizar<sup>2</sup>). Estudios preliminares, aún en marcha, con algunos oxalatos triples del tipo  $MM'M''(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$  muestran un comportamiento similar.

**CONCLUSIONES.** Los resultados obtenidos muestran que la presencia de dos o tres cationes metálicos diferentes en la red de estos oxalato-complejos tiende a estabilizar a la llamada forma  $\beta$ , en lugar de generar la forma  $\alpha$ , termodinámicamente más estable en los oxalatos simples.

#### Referencias

- 1) Baran, E.J. & Monje, P.V., *Oxalate Biominerals*, en: Sigel, A., Sigel, H., Sigel, R.K.O. (Eds.), *Metal Ions in Life Sciences*, Vol. 4, J. Wiley, Chichester, **2008**, pp. 219-254.
- 2) Walter Lévy, L. & Perrotey, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 1697-1704.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### UN REFUGIO PARA MOLÉCULAS BIOLÓGICAMENTE RELEVANTES: FOTOPROTECCIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMICA MEJORADA PARA ÁCIDO FÓLICO SOPORTADO EN UNA MATRIZ POROSA (ZIF-8)

Tuninetti Jimena S.<sup>1</sup>, Serrano Mariana P.<sup>1</sup>, Thomas Andrés H.<sup>1</sup>, Azzaroni Omar<sup>1</sup>, Rafti Matías<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y aplicadas (INIFTA) Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CC 16 Suc. 4, La Plata, Argentina  
[jtuninetti@inifta.unlp.edu.ar](mailto:jtuninetti@inifta.unlp.edu.ar)

En el presente trabajo proponemos el uso de ZIF-8 (un material metal-orgánico microporoso de gran área superficial y biocompatible) como anfitrión para moléculas biológicamente relevantes. Como molécula de prueba se escogió al ácido fólico (PteGlu), ya que resulta interesante tanto por su importancia para la salud humana como por su alta labilidad frente a factores externos tales como luz, pH, y temperatura.

Se demostró que la carga de PteGlu puede lograrse a través de una sencilla encapsulación en un paso (*one pot*) durante una síntesis modificada de la matriz base ZIF-8, logrando obtener no sólo una alta capacidad de carga del PteGlu (determinado a través del análisis termogravimétrico) en comparación con otros sistemas de encapsulado ya reportados, sino que además se logró mantener la estructura cristalina y un área superficial alta propiedades bases del ZIF-8, según muestran los estudios realizados a través de dispersión a ángulo amplio (WAXS) de la muestra como polvo, microscopía TEM y adsortometría de N<sub>2</sub>.

El compuesto así formado reveló dos características novedosas e interesantes. Alojado dentro de la matriz porosa de ZIF-8 el Pte Glu adquiere una mayor estabilidad térmica demostrada a través del análisis termogravimétrico, pudiendo permanecer estable hasta temperaturas superiores a los 300°C debido al efecto de confinamiento dentro de la matriz. Por otro lado, este encapsulado le otorga a PteGlu una marcada fotoestabilidad frente a la irradiación UV (determinada a partir de experimentos de fotólisis de estado estacionario con una lámpara UV centrada a 350 nm y posterior análisis de los potenciales productos de fotólisis via HPLC con detector de fluorescencia). Esta fotoprotección se mantiene incluso en presencia de un fotosensibilizador como formilpterina.<sup>1</sup> Ambas funciones se suman a una importante característica del material base que es la degradación en buffer fosfato,<sup>2</sup> pudiendo pensarse como futura aplicación en la industria alimenticia dados los usos comunes de PteGlu, en la producción de alimentos enriquecidos con folato.

#### Referencias

- 1) Tuninetti J. S., Serrano M. P., Thomas A. H., Azzaroni O., Rafti M, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59, 51, 22155–22162
- 2) Allegretto J. A., Jakub Dostalek J., Rafti M., Menges B., Azzaroni O., Knoll W., *J. Phys. Chem. A*, **2019**, 123, 5, 1100–1109



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### BARRERAS CINÉTICAS PARA LA CONVERSIÓN INTERNA ENTRE ESTADOS EXCITADOS DE POLIPIRIDINAS DE RUTENIO

Cotic Agustina Ludmila<sup>1,2</sup>, Slep Leonardo<sup>1,2</sup> y Cadranel Alejandro<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> INQUIMAE- DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Piso 3, C1428EHA, Bs. As., Argentina.

<sup>2</sup> CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de Química Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE), Pab. II, Ciudad Universitaria, C1428EHA Buenos Aires, Argentina

<sup>3</sup> Department of Chemistry and Pharmacy, Interdisciplinary Center for Molecular Materials, Friedrich-Alexander Universität, Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 3, 91058, Erlangen, Germany

[acotic@qi.fcen.uba.ar](mailto:acotic@qi.fcen.uba.ar)

#### Introducción

A nivel molecular, la conversión de energía solar comienza con un cromóforo absorbiendo un fotón, generando estados excitados reactivos que se involucran en procesos de transferencia de cargas o energía. Los procesos fotoquímicos que ocurren entre la absorción y las transferencias de carga o energía son perjudiciales en términos de eficiencia de conversión. Recientemente hemos identificado la presencia de un estado excitado de energía intermedia para los complejos  $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{L}]^+$  (tpm = tris(1-pirazolil)metano; bpy = 2,2'-bipiridina; y L =  $\text{NCS}^-$  o  $\text{CN}^-$ ), cuyo tiempo de vida de aproximadamente 400 ps implica la presencia de una barrera cinética para la conversión interna desde este estado al estado excitado de menor energía.<sup>(1)</sup> En este trabajo se estudian  $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{B})(\text{NCS})]^+$ , con B = bpy (1), 4,4'-dimetilbpy (dmb) (2), y 9,10-fenantrolina (phen) (3), con el objetivo de analizar la influencia del ligando B en la altura de la barrera.

#### Resultados y Conclusiones

Se midieron los espectros de absorción de transiente de femtosegundo para 1, 2 y 3, excitando a distintas longitudes de onda, y se analizó la dinámica de los estados excitados. Los resultados fueron similares entre sí, siendo el más relevante el tiempo de vida para la conversión interna que resultó ser de 375, 369 y 399 ps para 1, 2 y 3 respectivamente.

Como complemento, se midieron mapas de emisión / excitación en estado estacionario a temperatura ambiente y se obtuvieron los rendimientos cuánticos de emisión en DMSO que son 0,0075; 0,0022 y 0,0055 para 1, 2 y 3 respectivamente.

Analizando estos datos se concluye que es necesario utilizar ligandos B con un mayor carácter donador o aceptor para afectar la altura de la barrera cinética para la conversión interna.

#### Referencias

- 1) Cadranel et al., *Chem. Sci*, **2017**, 8, 7434.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DÍMERO DE V(V) CON UNA HIDRAZONA CONTENIENDO TIOFENO: SÍNTESIS, ESTRUCTURA CRISTALINA Y ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO

Rodríguez María R<sup>1</sup>, Piro Oscar E.<sup>2</sup>, Echeverría Gustavo A.<sup>2</sup>, González-Baró Ana C.<sup>1</sup>  
Parajón-Costa Beatriz S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CEQUINOR (CONICET-CCT La Plata, UNLP), Bvd.120 N°1465, B1900AVV, La Plata.

<sup>2</sup>IFLP (CONICET-CCT La Plata, UNLP), CC 67, B1900AVV, La Plata.

[mariarosar@quimica.unlp.edu.ar](mailto:mariarosar@quimica.unlp.edu.ar)

**Introducción** A partir del ligando 2-tiofencarboxaldehído-2-tiofenhidrazona<sup>1</sup> (HL) se sintetizó un nuevo complejo binuclear de vanadio(V) el que se caracterizó estructuralmente mediante difracción de rayos X de monocristal y a través de espectroscopías FTIR, Raman, reflectancia difusa y Uv-visible.

**Resultados y conclusiones:** El complejo se obtuvo en forma de cristales rojos, a partir de soluciones metanólicas de HL y acetilacetato de vanadilo. Cristaliza en el grupo espacial triclinico P-1 como dímero de V(V), con dos complejos no equivalentes por unidad asimétrica (Figura 1). Los centros metálicos se encuentran unidos por un doble puente metóxido y en cada unidad monomérica presentan un entorno octaédrico, VO<sub>5</sub>N. La hidrazona coordina como L<sup>-</sup>, en su forma tautómera enol-imina, a través del átomo de oxígeno del grupo carbonilo enolizado y del átomo de nitrógeno del grupo (C=N). Completan la esfera de coordinación el átomo de O del grupo oxovanadio(V) y un grupo metóxido.

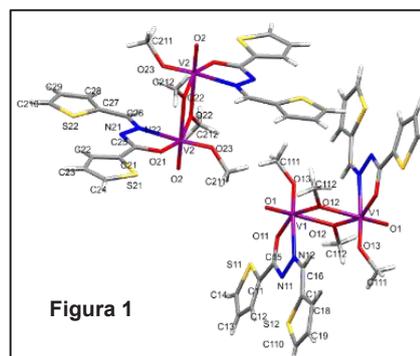


Figura 1

En el espectro IR se observa la ausencia de la banda debida al modo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del grupo carbonilo (a  $1655\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de HL) y la aparición de las señales atribuidas a  $\nu(\text{C}-\text{OH})$ , a  $1506\text{ cm}^{-1}$  (Ra:  $1500\text{ cm}^{-1}$ ). Este comportamiento, junto con la desaparición de las bandas asociadas al grupo NH de HL, confirma la enolización de la función amida en el ligando coordinado. La presencia de dos grupos C=N no equivalentes en el dímero se corrobora por la aparición de un doblete intenso en Raman a  $1598$  y  $1586\text{ cm}^{-1}$  (IR:  $1596\text{ cm}^{-1}$ ). La banda característica del estiramiento V=O se observan alrededor de  $980\text{ cm}^{-1}$ . A números de onda menores a  $600\text{ cm}^{-1}$  se distinguen bandas débiles, ausentes en HL, debidas a modos que involucran a los átomos coordinantes: O-V-O del puente, V-N y V-O del ligando y V-OMe, característico de complejos tipo éster de vanadio(V). La comparación de los espectros obtenidos por UV-vis (en solución de DMSO) y reflectancia difusa (estado sólido) muestra diferencias significativas, lo que se asocia con un reordenamiento estructural del complejo en solución, con cambios en el entorno de coordinación y posible transformación en una especie monomérica.

#### Referencia

1) Battaglia L. P et al., *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1989**, 19 (1), 93–98.

The background of the image is a dense, textured layer of bright yellow ginkgo leaves, which are fan-shaped and scattered across the entire frame. A large, semi-transparent white rectangular box is centered over the leaves, serving as a background for the text.

# FISICOQUÍMICA EN LOS PROCESOS TECNOLÓGICOS Y NANOTECNOLOGÍA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SEGUIMIENTO IN SITU DE REACCIONES QUÍMICAS MEDIANTE SERS

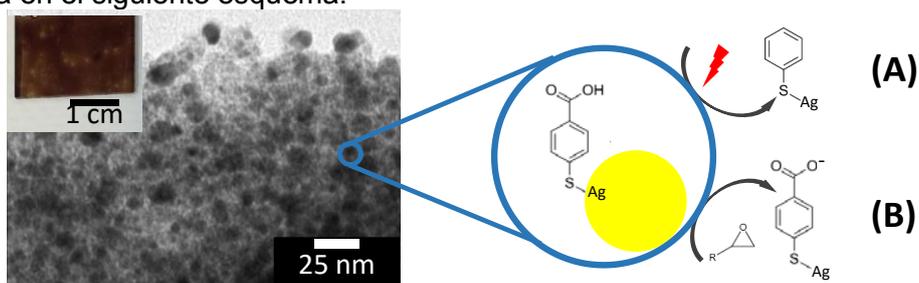
Zalduendo M. Mercedes<sup>1</sup>, Oestreicher Víctor<sup>2</sup> y Angelomé Paula C.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Gerencia Química & INN, CAC, CNEA, CONICET. Av Gral Paz 1499, 1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup> ICMol, Universidad de Valencia, Catedrático José Beltrán 2, 46980, Paterna, Valencia, España.  
angelome@cnea.gov.ar

**Introducción:** En los últimos años se ha expandido el uso de la Espectroscopía Raman Amplificada por Superficies (SERS) al estudio de procesos dinámicos, aprovechando la información espectral que provee esta técnica, así como su gran sensibilidad.<sup>(1)</sup> Así, se han seguido una variedad de reacciones químicas y biológicas *in situ*, utilizando nanopartículas en suspensión como sustratos SERS. Un paso más allá es utilizar sustratos en los que las NPs se encuentren inmobilizadas.<sup>(2)</sup> Este tipo de sistemas es más estable y brinda, a su vez, la posibilidad de estudiar reacciones que ocurren en el ambiente confinado en el que se encuentran las NPs.

**Resultados:** En este trabajo, se utilizaron sustratos SERS preparados a partir de NPs de Ag inmobilizadas dentro de films delgados mesoporosos de TiO<sub>2</sub> para el seguimiento *in situ* de dos reacciones químicas: (A) la decarboxilación de Ácido Mercaptobenzoico (MBA) inducida por luz y (B) la ruptura de glicidol mediada por cloruros, tal como se muestra en el siguiente esquema:



Para la primera reacción, se siguió el espectro de MBA en función del tiempo, modificando las condiciones de irradiación. Se encontró que la velocidad de la reacción de degradación depende de la longitud de onda y la potencia del láser utilizado. Para el segundo caso, fue posible monitorear al cambio de pH inducido por la reacción a través del seguimiento de cambios en el espectro de MBA.

**Conclusiones:** Los resultados obtenidos muestran, entonces, la potencialidad de los sistemas compuestos NPs metálicas – films mesoporosos para el seguimiento de reacciones químicas mediante SERS.<sup>(3)</sup>

#### Referencias

- 1) Langer, J. et al. *ACS Nano*, **2020**, 14, 28-117.
- 2) Angelomé, P.C. et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, 70, 180-190.
- 3) Zalduendo, M.M. et al. *Anal. Chem.* **2020**, 92, 13656–13660.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TERMOGRAVIMETRICO DE LA RECUPERACIÓN DE METALES DE BATERÍAS ION-LITIO AGOTADAS MEDIANTE CLORACION

Barrios Oriana<sup>1,2</sup>, González Yarivith<sup>1,2</sup>, Barbosa Lucía<sup>1,2</sup>, Orosco Pablo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), A. Brown 1455, San Luis, D5700, Argentina.

<sup>2</sup>Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia (FQBF), UNSL, Ejército de los Andes 950, San Luis, D5700, Argentina.

<sup>3</sup>Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Materiales Avanzados en Acumulación de Energía (CIDMEJu), Av. Martijena s/n, Jujuy, Y4612, Argentina  
[orianabarrios2511@gmail.com](mailto:orianabarrios2511@gmail.com)

#### Introducción

En los últimos años la demanda de baterías de ion-litio (LiBs) ha incrementado significativamente debido al aumento de consumo de aparatos electrónicos y a los avances tecnológicos que se han logrado en la actualidad. Esto a su vez ha causado que incrementara considerablemente los volúmenes de baterías que finalizaron su vida útil, generando un gran impacto ambiental sobre la biodiversidad cuando estas son depositadas en basurales o rellenos sanitarios. Una gestión adecuada para reducir esos efectos negativos sobre el medio ambiente es el reciclado de las baterías de ion-litio agotadas [1]. En este trabajo se investigó la recuperación de los metales contenidos en el cátodo de las LiBs agotadas mediante cloración usando gas cloro como agente clorante.

#### Resultados y Conclusiones

Se realizaron cloraciones de una muestra compuesta por los óxidos mixtos presentes en el cátodo de las LiBs agotadas en condiciones no-isotérmicas e isotérmicas. La reacción fue seguida en un analizador termogravimétrico adaptado para operar en atmósferas corrosivas [2]. Se estudió el efecto de temperatura y tiempo de reacción en la extracción de litio, cobalto y manganeso. Los reactivos, los productos y los residuos sólidos de la cloración fueron caracterizados mediante espectrometría por absorción atómica (EAA) y difracción de rayos X (DRX). Los resultados experimentales mostraron que la extracción de litio en forma de LiCl inicia a 400 °C, el MnCl<sub>2</sub> comienza a generarse a 500 °C y el CoCl<sub>2</sub> se produce a partir de los 600 °C. A 900 °C la extracción de todos estos metales es completa. Los resultados experimentales mostraron que el proceso pirometalúrgico de la cloración es un método eficiente para extraer los metales Li, Co y Mn de las LiBs agotadas en forma de cloruros.

#### Referencias

- [1] Mossali E, Picone N., Gentilini L., *J. Environ. Manage.*, **2020**, 264, 110500.  
[2] F. Tunez, J. González, M. Ruiz, "Aparato de laboratorio para realizar termogravimetrías en atmósferas corrosivas y no corrosivas," Patente AR053676 A1, P060100450. Boletín de Patentes INPI N° 411, 19-20, 05/2007.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CATALIZADORES DE COBRE SOPORTADOS SOBRE RESINAS ANIÓNICAS PARA OXIDACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Battauz, Fabio D.<sup>1</sup>, Zoppas Fernanda<sup>1,2</sup>, Burna, Emerson<sup>1,2</sup>,  
Miró, Eduardo<sup>1,2</sup> y Marchesini F. Albana<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Facultad de ingeniería química – Universidad Nacional del Litoral (FIQ-UNL) Santiago del Estero 2829, Santa Fe CP 3000

<sup>2</sup>Instituto de investigaciones en catálisis y petroquímica. Consejo Nacional de Investigaciones científicas y técnicas de Argentina (INCAPE – CCT Santa Fe – CONICET. Santiago del estero 2829. Santa Fe CP 3000  
albana@fiq.unl.edu.ar

**Introducción.** Según la ONU, más del 80% de las aguas residuales del mundo son vertidas en masas de agua superficiales sin recibir tratamiento<sup>[1]</sup>, conteniendo innumerables contaminantes emergentes (CEs). Una alternativa para la eliminación de estos CEs es la oxidación *tipo Fenton*, en la que el reemplazo del metal activo<sup>[2]</sup> y su inmovilización en un soporte<sup>[3]</sup> puede mejorar el rendimiento. En este trabajo se sintetizaron catalizadores de Cu(II) soportados en resinas de intercambio aniónicas, y se evaluó su rendimiento catalítico para la oxidación de fenol con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30 y 60°C.

**Resultados.** El catalizador se preparó por inmersión húmeda en una solución 5000 ppm de CuSO<sub>4</sub> a T y P ambiente durante 12h. El contenido de Cu se determinó mediante el método 3500B<sup>[5]</sup> modificado, mientras que para fenol se empleó el método 5530D<sup>[5]</sup>. La máxima retención se observó en R1 (Tabla 1), cuyo grupo funcional

Tabla 1: Retención de Cu(II) y rendimiento catalítico de soportes						
Resina	Tipo	Carga (mg/mL)	Cu <sub>0</sub> (mg)	T (°C)	X%	ΔCu (mg)
R1	Débil	54,9	22,0	30	93,1	0,93
R1	Débil	54,9	22,0	60	91,5	0,95
R2	Fuerte	4,8	14,4	60	91,7	0,41
R3	Fuerte	5,0	15,0	60	72,6	0,80
R4	Fuerte	5,6	16,8	30	5,0*	0,53

**Tipo:** tipo de resina aniónica; **Carga:** carga de Cu(II) en la resina; **Cu<sub>0</sub>:** masa neta de Cu(II) al iniciar la reacción; **T:** temperatura de reacción; **X%:** conversión de fenol luego de 2 horas de reacción; **ΔCu:** pérdida de Cu(II) luego de 24 horas de reacción.

trialquilamino tiene elevada afinidad por este ion<sup>[4]</sup>. La mayoría de los catalizadores convirtieron más del 70% de fenol luego de 2h de reacción, sin regulación del pH (Tabla 1). Es importante destacar que prácticamente no se produjo lixiviado de Cu en ninguno de los casos.

**Conclusiones.** Los catalizadores sintetizados son adecuados para la oxidación tipo Fenton de fenol sin lixiviado significativo del metal activo con altas conversiones en reducidos tiempos. Los resultados sugieren una potencial aplicación para el tratamiento de efluentes concentrados en contaminantes orgánicos; estudios sobre la mineralización alcanzada están en proceso.

#### Referencias

- 1) ONU-CEPAL. *Publicación las Nac. Unidas*. **2016**, Mayo, 50.
- 2) Bokare, A. D. & Choi, W. J. *Hazard. Mater.* **2014**, 275, 121–135.
- 3) Bello, M. M., Abdul Raman, A. A. & Asghar, A. *Process Saf. Environ. Prot.* **2019**, 126, 119–140.
- 4) Shen, Z. *et al. Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, 26, 16568–16576.
- 5) Clesceri, S., Greenberg, A. E. & Eaton, A. D. *APHA/AWWA/WEF.* **2012**.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### GENERACION DE ENERGIA ELECTRICA A PARTIR DE LA MEZCLA DE AGUA SALADA/DULCE MEDIANTE PROCESOS DE MEZCLAS CAPACITIVAS

Nicolás Cabrera<sup>1</sup>, Graciela Gonzalez<sup>1</sup>, Leonardo Lizarraga<sup>2</sup> y Martín Negri<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INQUIMAE – UBA – CONICET. <sup>2</sup>CIBION – CONICET.

[ncabrera@qi.fcen.uba.ar](mailto:ncabrera@qi.fcen.uba.ar)

**Introducción.** El proceso denominado “mezcla capacitiva” consiste de dos pasos:

1) Dos electrodos (p.ej. carbón activado) se sumergen en agua salada y se les aplica una diferencia de potencial,  $\Delta V_0$ , hasta que cada electrodo tenga una carga  $Q$  y  $-Q$ , respectivamente.

2) Se desconectan los electrodos y luego se desplaza el agua salada por agua dulce, modificando la capacidad de la doble capa eléctrica. Dado que los valores de carga se mantienen aproximadamente constantes, este proceso conlleva un aumento del potencial entre los electrodos (Potencial = Carga/Capacidad). Por lo tanto, al reemplazar el agua salada por agua dulce, la diferencia de potencial entre los electrodos a circuito abierto se eleva a un nuevo valor,  $\Delta V$ , mayor que  $\Delta V_0$ .

El objetivo de este trabajo es estudiar los parámetros fisicoquímicos del proceso descrito a partir de experimentos y modelado numérico basado en elementos finitos.

**Resultados.** La **Figura 1** presenta las curvas de potencial obtenidas experimentalmente, en ciclos de mezcla agua dulce/salada, y también las curvas obtenidas por el modelo numérico.

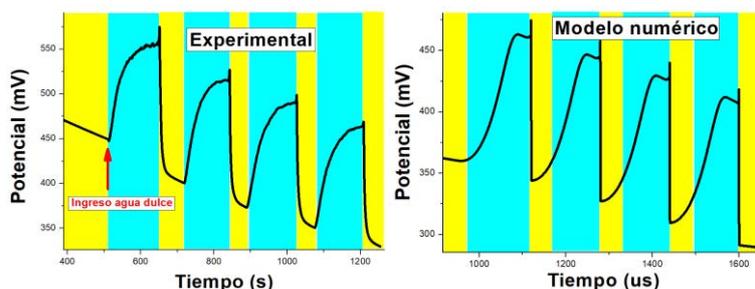


Figura 1: Curvas de potencial experimental y numérica del proceso. En amarillo las regiones de agua salada (1 M NaCl), y en celeste las regiones de agua dulce (0,1 mM) NaCl.

Los cálculos permitieron interpretar los detalles experimentales. Tanto estos como los resultados experimentales indican que el voltaje generado por el proceso de mezcla varía logarítmicamente con el cociente de dilución. Se observó que, para que el ajuste experimentos/simulaciones sea exacto, es necesario asumir que parte del área del electrodo no se encuentra expuesta al agua dulce. Esto sugiere la presencia de reservorios de agua salada dentro de los electrodos, que no son desplazados.

**Conclusiones.** Se implementó el dispositivo preciso para estudiar los procesos de mezclas capacitivas. Se caracterizó la influencia de algunas variables, como el cociente de dilución, sobre las señales obtenidas. Los cálculos numéricos permitieron interpretar los resultados experimentales.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### TUBOS ELECTROACTIVOS DE CARBÓN RENOVABLE PARA LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EN CICLOS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN

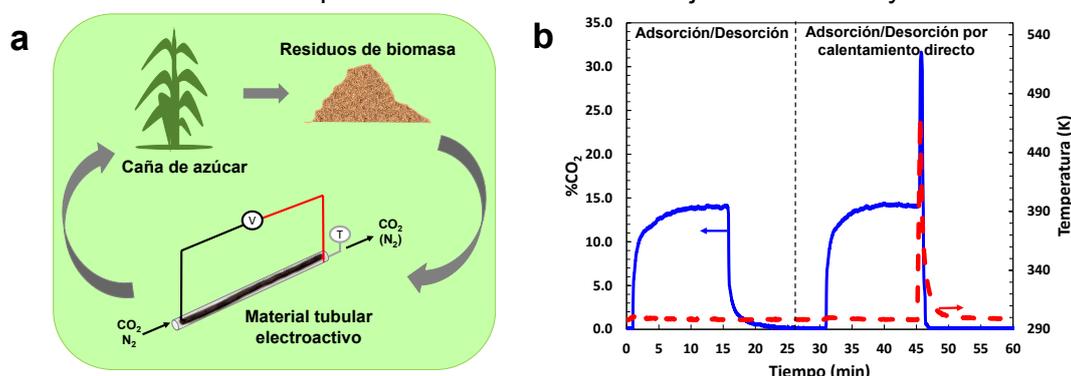
Aráoz M. Emilse, Marcial A. Facundo, Trejo González José A. y Avila Adolfo M.  
INQUINOA, Universidad Nacional de Tucumán, CONICET, DIPyGI-FACET-UNT, Av.  
Independencia 1800, C.P. 4000 San Miguel de Tucumán, Argentina  
aavila@herrera.unt.edu.ar

#### Introducción

La transición desde una economía lineal hacia una economía circular requiere de procesos innovadores para la transformación de la materia y de la energía. En este sentido, los procesos de separación y purificación tienen un rol clave. En particular, el sector agroindustrial requiere maximizar el aprovechamiento de residuos de biomasa como así también capturar y transformar gases de efecto invernadero, entre otros desafíos. El presente trabajo contribuye en esta dirección, demostrando que elementos tubulares carbonosos con propiedades eléctricas obtenidos a partir de residuos agrícolas de cosecha (RAC) de caña de azúcar pueden ser utilizados en la separación del CO<sub>2</sub> de otros gases.

#### Resultados

Se desarrollaron tubos de carbón electroactivos a partir de residuos agrícolas de cosecha de caña de azúcar (Fig. 1a). En primera instancia, se estudió la conductividad eléctrica y el efecto Joule generado mediante la aplicación de voltaje entre sus extremos. Se observó un incremento no lineal de la temperatura con respecto al voltaje aplicado, alcanzando más de 523 K en segundos mediante la aplicación de 10 V. El material fue testeado en ciclos continuos de adsorción/desorción con calentamiento por efecto Joule alimentando mezcla de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> al 14%. Se observó un aumento significativo en la concentración de CO<sub>2</sub> en la desorción por efecto Joule con respecto a la desorción a temperatura ambiente (Fig. 1b). Se estudió la performance del material en ciclos consecutivos de adsorción/desorción fijando diferentes valores de temperatura en los tubos mediante la aplicación de valores de voltajes constantes y crecientes.



**Figura 1 a)** Esquema de la síntesis del material renovable tubular electroactivo. **b)** Ciclos continuos: adsorción/desorción y adsorción/desorción por calentamiento directo con mezcla de gas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> al 14%.

#### Conclusiones

Los tubos desarrollados tienen aplicación agroindustrial para ser utilizados como agentes de separación en procesos de captura de CO<sub>2</sub>. Pueden alcanzar temperaturas superiores a 523 K en solo segundos mediante calentamiento directo por efecto Joule. Es un material robusto y versátil que puede ser integrado en ciclos de adsorción/desorción por temperatura mediante calentamiento directo. Contribuye a la economía circular con soluciones factibles y sustentables para su disposición final.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE GQDs OBTENIDOS A PARTIR DE GRAFENO CECIDO SOBRE ESPUMAS DE NI

Barrionuevo Santiago<sup>1†</sup>, Fioravanti Federico<sup>2</sup>, Mireux Mickael<sup>3</sup>, Muñetón A. David<sup>1</sup>,  
Lacconi Gabriela I.<sup>2</sup> & Ibañez Francisco J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas, Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata – CONICET, Sucursal 4 Casilla de Correo 16 (1900), La Plata, Argentina

<sup>2</sup>INFIQC-CONICET, Dpto. de Físicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina

<sup>3</sup>Institut National de Sciences Appliquées (INSA), Lyon, Francia

†sbarrionuevo@inifta.unlp.edu.ar

Los “*Graphene Quantum Dots*” (GQDs por sus siglas en inglés), son de gran interés por la posibilidad de aplicarlos en diversas áreas como la optoelectrónica, sensores, diagnóstico y tratamiento médico, entre otras.<sup>[1]</sup> La elevada fotoluminiscencia, biocompatibilidad y gran estabilidad mediante síntesis sencillas y económicas, han convertido a los GQDs en una gran alternativa de reemplazo de los fluoróforos orgánicos utilizados actualmente.<sup>[2]</sup> En este trabajo obtenemos GQDs electroquímicamente en un set-up de dos electrodos. El electrodo de trabajo consiste en grafeno, crecido por CVD (*chemical vapor deposition*) sobre una espuma de Ni, mientras que el contra-electrodo consiste en una lámina delgada de Cu. Ambos electrodos son sumergidos en un medio alcalino/alcohólico a pH 10 y sujetos a un potencial de 30 V durante 60 min. Transcurrido este tiempo, la dispersión resultante presenta un color amarillo/anaranjado intenso. Los GQDs fueron caracterizados mediante espectroscopías UV-visible, Fluorescencia, AFM, y Raman. Las caracterizaciones revelaron rangos de tamaño entre 2-10 nm de diámetro, emisiones de fluorescencia del tipo “*down-conversion*” en ~500 nm al ser excitados entre los 320 – 390 nm, y bandas Raman características de los GQDs en ~1600  $\text{cm}^{-1}$  y ~2700  $\text{cm}^{-1}$ . La síntesis realizada se presenta como una excelente vía de obtención de estos nanomateriales que requiere bajo costo instrumental y de reactivos.

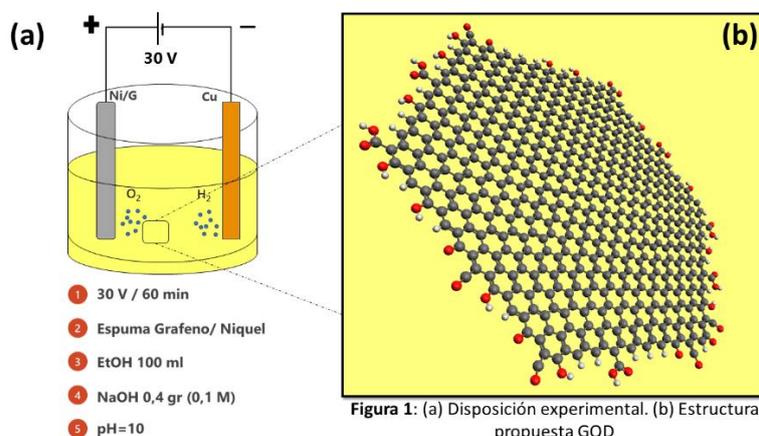


Figura 1: (a) Disposición experimental. (b) Estructura propuesta GQD

**Referencias.** 1-Sora B., Doyoung K., Hyoyoung L. *Curr. Appl. Phys.* **2016**, 16, 1192-1201.  
2-Shuangquan, L., Yong J., Liangjie, S., Rong Z., Yutang Z., and Dexin A. *Nanoscale*, **2020**, 12, 591-601.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES DE PLATINO SOBRE DIFERENTES SOPORTES PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE PEM

D. R. Barsellini, A. Contreras, R. Calzada, W. E. Triaca.

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CONICET. Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina  
e-mail: barsellini@inifta.unlp.edu.ar

#### Introducción

En estudios recientes se ha trabajado en modificaciones de materiales carbonosos que permitan optimizar la autohumidificación y las propiedades electrónicas de la capa activa de electrodos de celdas de combustible PEM [1]. En este trabajo se presentan los resultados de las investigaciones realizadas para el desarrollo de un nuevo material carbonoso, en adelante denominado SC, para su uso como soporte de electrodos porosos de difusión de gas catalizados con Pt en celdas de combustible tipo PEM de hidrógeno/oxígeno.

#### Resultados

Se desarrolló un nuevo material nanoestructurado en base a carbono mesoporoso para mejorar las propiedades de soportes de electrodos para celdas de combustible. El material, que presenta una estructura subgráfica no cristalina, se modificó por incorporación de óxido binario de estaño y silicio mediante la técnica de sol-gel, utilizando  $\text{SnCl}_4$  y TEOS como precursores. Sobre el soporte se depositaron nanopartículas de Pt policristalino por medio del método urea-poliol. Las cantidades de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y material carbonoso se ajustaron para obtener polvos con 20% en peso de Pt. Las imágenes TEM del material muestran que el óxido binario se deposita de forma dispersa sobre el soporte carbonoso. Con estos materiales se construyeron ensamblajes electrodo-membrana PEM-electrodo con una carga de Pt de  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  y se evaluó su desempeño en celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno realizando curvas de polarización. Para evaluar la estabilidad del ensamblaje se mantuvo el cátodo a  $1,2 \text{ V}$  respecto al ánodo durante 320 h, alimentando el ánodo con  $\text{H}_2$  y el cátodo con  $\text{N}_2$ . Se determinó también el área electroquímicamente activa en una celda de tres electrodos mediante voltamperometría in situ antes y después de la prueba de estabilidad. Los resultados muestran una reducción de 33% para el catalizador depositado sobre el soporte modificado con óxido binario.

#### Conclusiones

Los resultados obtenidos con electrodos de celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno que emplean el nuevo material carbonoso desarrollado como soporte de electrocatalizadores de platino muestran que el SC modificado con óxido binario de estaño y silicio exhibe una performance similar o superior a la de otros soportes comerciales, pudiendo resultar un sustituto adecuado y de menor costo que el habitualmente utilizado Vulcan XC-72.

#### Referencias

[1] T Kim, T. Xie, W. Jung, F. Gadala-Maria, P. Ganesan, B.N. Popov, J. Power Sources, 2015, 273, 761-774.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INCORPORACIÓN DE COMPLEJOS VITAMINA D3 / BETA-LACTOGLOBULINA EN UNA MATRIZ DE SÓLIDA DE ALGINATO: EFECTO PROTECTOR SOBRE LA VITAMINA D3

Berino, Romina<sup>1,2</sup>, Germán Báez<sup>1,2</sup>, Emilce Llopart<sup>1,2</sup>, Pablo Busti<sup>1</sup>, Néstor Delorenzi<sup>1</sup>, Griselda Ballerini<sup>1</sup>, Andrea Moro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR, Suipacha 531, Rosario, Argentina. <sup>2</sup>. CCT Rosario CONICET, Ocampo y Esmeralda, Rosario, Argentina. rberino@fbioyf.unr.edu.ar

La proteína láctea beta-lactoglobulina ( $\beta$ LG) presenta la capacidad de transportar vitaminas liposolubles, como por ejemplo la vitamina D3 (vitD3). En el presente trabajo se propone la incorporación de nanocomplejos vitD3- $\beta$ LG en películas secas de alginato de sodio (AS), un polisacárido aniónico, con el fin de proteger la estructura de la vitD3. Se obtuvieron películas de vitD3- $\beta$ LG-AS (suspensión de partida: AS 1% P/V;  $\beta$ LG 1,25% P/V y 20 mg de vitD3, pH 7,0) y películas de AS (control). Las películas resultantes fueron firmes y homogéneas. Del estudio de color se evidenció que el agregado del complejo no modificó los parámetros de color  $L^*a^*b^*$ . Respecto a las propiedades mecánicas, la presencia del complejo produjo una disminución significativa en la tensión a ruptura ( $15 \pm 3$  MPa) respecto de la película control de AS ( $47 \pm 4$  MPa) ( $p < 0,05$ ). Por otro lado, no se encontraron diferencias en cuanto a la elongación máxima a ruptura (aprox.  $5 \pm 2\%$ ). Las películas con vitD3 resultaron insolubles a pH 2,0 mientras que fueron solubilizadas a valores de pH entre pH 3,0 y 8,0. En todos los casos en que la película se disolvió se formaron soluciones opalescentes, siendo las suspensiones menos opalescentes las obtenidas entre pH 6,0 y 7,0. Por último se evaluó por HPLC la estabilidad de la vitD3 ante la acción del oxígeno del aire y de la radiación UV. Dicho estudio se realizó en buffer fosfato a pH 7,0 (control), en vitD3- $\beta$ LG en medio acuoso a pH 7,0 y en películas vitD3- $\beta$ LG-AS. Al séptimo día de tratamiento, cuando la vitD3 está disuelta en buffer mantiene su estructura en un  $34 \pm 3\%$ . La  $\beta$ LG ejerce un efecto protector manteniendo la estructura de la vitD3 en un  $62 \pm 4\%$ . Cuando se encuentra en la película seca de AS se mantuvo en un  $76 \pm 3\%$ . En conclusión, se obtuvieron películas con buenas características físicas y mecánicas y se comprobó la acción protectora sobre la vitD3 por parte de la proteína  $\beta$ LG al formar un complejo hidrosoluble con ellas, efecto que se reforzó al incorporarse los nanocomplejos vitD3- $\beta$ LG en la matriz de AS. Estas películas pueden tener posibles aplicaciones en la industria alimentaria o en el campo de la nutracéutica.

#### Referencias:

- Berino, R. P., G. D. Báez, et al. (2019). "Interaction of vitamin D3 with beta-lactoglobulin at high vitamin/protein ratios: Characterization of size and surface charge of nanoparticles." *Food hydrocolloids* **90**: 182-188.
- Báez, G. D., G. N. Piccirilli, et al. (2017). "Physicochemical Characterization of a Heat Treated Calcium Alginate Dry Film Prepared with Chicken Stock." *Journal of FoodScience* **82**(4): 945-951



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DIFERENTES VIAS DE PREPARACIÓN DE MALLAS SUPERHIDROFÓBICAS SILILADAS PARA LA SEPARACIÓN PETRÓLEO-AGUA

Cánneva Antonela<sup>1</sup>, García Saggion Nicolás<sup>1</sup>, Negri Martín R.<sup>2,3</sup> D'Accorso Norma B<sup>4,5</sup>.

1.YPF-Tecnología, CONICET, La Plata, Argentina. 2.Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química-Física, FCEN, UBA, Buenos Aires, Argentina. 3.Instituto de Química-Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía, UBA - CONICET, Buenos Aires, Argentina. 4.Departamento de Química Orgánica, FCEN, UBA, Buenos Aires, Argentina. 5.Centro de Investigación de Hidratos de Carbono, UBA-CONICET, Buenos Aires, Argentina. [Antonela.canneva@ypftecnologia.com](mailto:Antonela.canneva@ypftecnologia.com)

#### Introducción

En la industria del petróleo las membranas superhidrofóbicas-oleofílicas tienen un gran interés ya que permiten la separación de las fases hidrocarburo-agua. El objetivo del trabajo es encontrar un método de preparación que pueda ser sistematizado para su escalado de manera sencilla y robusta. En este trabajo se emplearon distintas metodologías de elaboración. Finalmente, las membranas fueron caracterizadas empleando diversas técnicas, tanto estructurales como de su performance como membranas de separación.

#### Resultados y Conclusiones

Se evaluaron distintas estrategias de preparación de membranas superhidrofóbicas sililadas a partir de la modificación superficial de mallas de latón.<sup>1</sup> La funcionalización de la misma consistió en tres etapas: 1. Anodizado de la malla metálica (preacondicionamiento). 2. Depósito de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. 3. Silanización de las nanopartículas con hexadeciltrimetilsilano (HDTMS). La etapa 1 se mantuvo igual para todas las vías de preparación, pero las etapas 2 y 3 se realizaron cada una por dos métodos alternativos: spray y casting. Se evaluaron entonces cuatro rutas diferentes de funcionalización de las mallas y su reproducibilidad. Se evaluó mediante SEM/EDS la topografía y la composición de la funcionalización realizando un estudio estadístico de los resultados. Así mismo se evaluó el ángulo de contacto en agua (WCA), la presión de agua máxima tolerada y la eficiencia de separación de mezclas hidrocarburo-agua. La aplicación tecnológica que se busca desarrollar a partir de estas membranas requiere que resistan altas concentraciones de cationes divalentes. Por lo tanto, se sometieron a dichas condiciones las cuatro mallas obtenidas y posteriormente se analizaron las superficies con el objetivo de determinar su resistencia a tal entorno. Los resultados obtenidos permitieron analizar las cuatro vías de preparación de las mallas y evaluar sus ventajas comparativas. Así mismo estos estudios posibilitaron proponer nuevas modificaciones a la funcionalización de las membranas en función de las aplicaciones de campo a desarrollar.

#### Referencias

- 1) Sosa et al. USPTO 62629366, 2018.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISIOCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE LAS CONDICIONES DEL MEDIO SOBRE LA SEPARACIÓN ASOCIATIVA DE FASES DE LAS PROTEÍNAS DEL LACTOSUERO CON CARRAGENANO

Caporalini Regina<sup>1</sup>, Baldor Sofía<sup>1,2</sup>, Torres Paola<sup>2,3</sup>, Narambuena Claudio<sup>2,3</sup>, Boeris Valeria<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Área Fisiocoquímica. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. Suipacha 570. Rosario, Santa Fe. <sup>2</sup> CONICET. <sup>3</sup> Universidad Tecnológica Nacional & Grupo Bionanotecnología y Sistemas Complejos. (CONICET), Facultad Regional San Rafael. Av. General Urquiza 314. San Rafael, Mendoza. regicaporalini\_11@hotmail.com

**Introducción:** La industria láctea es un sector importante de la economía de nuestro país; la mayor parte de la leche se destina a la elaboración de productos lácteos sólidos. El rendimiento de la producción de queso oscila alrededor del 10%, generándose un 90% de subproducto líquido, el lactosuero (LS). Una forma de agregarle valor a este efluente es mediante la recuperación de sus proteínas, por lo que las empresas multinacionales producen aislados y concentrados proteicos. Las operaciones unitarias involucradas en estos procesos incluyen separación con membranas y secado por aspersion, tecnologías inapropiadas e inaccesibles para PyMEs. El objetivo del trabajo fue desarrollar un método simple de concentración de las proteínas del LS mediante coacervación con un polisacárido ionizable. Se trabajó, en una primera instancia, evaluando las condiciones de interacción de proteínas aisladas de LS (WPI) con carragenano (Carr) y posteriormente se estudió la coacervación de las proteínas incorporando Carr a muestras reales de LS.

**Resultados:** Se realizaron titulaciones turbidimétricas variando el pH de mezclas de WPI y Carr, así como de sus respectivos controles de manera de identificar los rangos de pH en los cuales se favorece la interacción asociativa. Los perfiles de turbidez de los sistemas WPI y WPI-Carr difirieron por debajo de pH 4. Para evaluar el efecto de la fuerza iónica sobre la asociación, se reiteró lo anterior con distintas concentraciones de NaCl. Resultó que el incremento de la fuerza iónica hasta 50 mM produjo una disminución del pH crítico en 1 unidad. Cuando se trataron muestras reales de LS se encontró que el perfil variaba ligeramente. Debido a la concentración de minerales del LS fue necesario realizar diluciones de la muestra para favorecer la asociación entre las proteínas y el Carr. Luego de la separación de fases, se determinó el contenido de proteínas solubles en el sobrenadante y se encontró que por debajo de 6 disminuye la solubilidad y que cuando se alcanza pH 4,5 la concentración proteica soluble se reduce a niveles despreciables. Por último, se fijó el pH de una dilución de suero lácteo en 4,5 y se tituló con Carr; se encontró que el 90% de las proteínas del LS se concentran en la fase inferior cuando la concentración de Carr es 0,2 g/L.

**Conclusiones:** La coacervación con Carr puede resultar una metodología apropiada para la concentración de las proteínas del LS en un medio levemente ácido con baja fuerza iónica.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA SEPARACIÓN DE MEZCLAS METANOL-AGUA INDUCIDA POR CONFINAMIENTO.

Cortes Henry A.<sup>1</sup>, Scherlis Damian<sup>2</sup> y Factorovich Matias<sup>3</sup>.

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina.  
hacortesp@qi.fcen.uba.ar

**Introducción:** Los materiales nano y mesoporos, sólidos sintéticos de gran área superficial, de porosidad controlada y posible funcionalización orgánica o biológica, ofrecen la posibilidad de ser empleados como materiales para separar selectivamente distintos tipos de mezclas. Sin embargo, el diseño racional de estas matrices porosas requiere, entre otros factores, comprender profundamente como el tamaño del poro y la hidrofobicidad de la pared influyen sobre el estado de la mezcla. El objetivo de este trabajo es estudiar, mediante simulaciones de dinámica molecular, el proceso de adsorción de mezclas binarias en nanoporos, analizando el efecto del tamaño del poro y de las interacciones con la pared en los perfiles de densidad y en la constante de partición ( $K=(X_{\text{poro}}^{\text{alc}} * X_{\text{wat}}^{\text{resv}})/(X_{\text{alc}}^{\text{reserv}} * X_{\text{wat}}^{\text{poro}})$  donde reserv es reservorio), y relacionar estos parámetros con valores de ángulos de contacto ( $\theta_c$ ) de las mezclas.

**Resultados:** Nuestro caso de estudio es la mezcla agua-metanol representada con un modelo molecular de grano grueso. El metanol fue parametrizado para reproducir los valores experimentales de la tensión superficial y  $\Delta H_{\text{vap}}$ , describiendo además cualitativamente el  $\Delta H_{\text{mix}}$  con el agua. Los perfiles de densidad para mezclas de distintas fracciones molares ( $X_{\text{alc}}$ ) confinadas en un nanoporo hidrofóbico, donde el agua pura posee un  $\theta_c$  de contacto de  $90^\circ$  y el metanol de  $36^\circ$ , muestran que el metanol se absorbe preferencialmente a la superficie del poro. Por otro lado, K presenta una dependencia con  $X_{\text{alc}}$  en el poro de radio igual a 15 Å, lo cual no ocurre en el poro con radio igual 30 Å, en donde K permanece casi constante y cercano a 1.

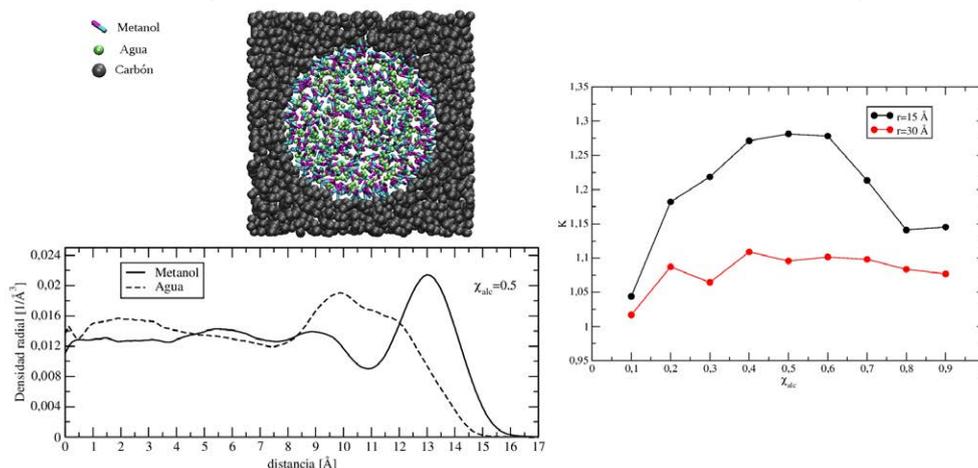


Figura 1. Modelo de poro cilíndrico ( $r=15 \text{ \AA}$ ) y perfil de densidad de la mezcla metanol/agua  $X_{\text{alc}}=0.5$  (centro). Constante de partición como función de  $X_{\text{alc}}$  para los poros de  $r=15 \text{ \AA}$  y  $r=30 \text{ \AA}$  (derecha).

**Conclusión:** Nuestros resultados revelan la capacidad del nanotubo de radio 15 Å, de separar la mezcla metanol/agua, por otro lado, el poro de radio 30 Å no tiene este mismo efecto sobre la misma. Esto evidencia una alta dependencia de la capacidad de separación con la relación área volumen del poro.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ASOCIACIÓN INTER Y TRANSMEMBRANA DE 2-(N,N,N-TRIMETILAMONIO) ETILTIO FTALOCIANINATO DE ZINC VEHICULIZADA EN VESICULAS UNILAMELARES (VUPC) DETECTADA POR TÉCNICAS DE FLASH FOTOLISIS

Diz Virginia E<sup>1</sup>, Torres Rocio<sup>1</sup>, Maria Luisa Marín<sup>2</sup> y Francisco Boscá<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Dpto. de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Ciudad Universitaria. Pabellón II, 1er piso, C1428EHA, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto Mixto de Tecnología Química, (UPV-CSIC) Universidad Politécnica de Valencia, Avda de los Naranjos sn, 46022-Valencia.

**Introducción:** La generación de oxígeno singlete a partir de fotosensibilizadores es un tema relevante en remediación ambiental. Debido a su insolubilidad en agua suelen vehiculizarse para reducir su agregación y mejorar su eficiencia [1]. Esto vuelve interesante estudiar las asociaciones entre ftalocianinas y liposomas (VUPC). En este trabajo se estudiaron las variaciones en las propiedades de un ftalocianinato de Zn (PC2) en VUPC utilizando espectrometría UV-Vis, fluorescencia y flash fotolisis.

**Resultados:** Se realizó una caracterización completa de las VUPC mediante técnicas de TEM, SEM, DLS y potencial Z. Los espectros UV-Vis mostraron desplazamientos hipsocrómicos de la banda Q de la PC2 (2  $\mu$ M) al cambiar de un medio orgánico como DMF a un medio acuoso regulado a pH 7. Sin embargo no se observó dicho desplazamiento al vehiculizar PC2 en VUPC a pH 7. La fluorescencia indicó lo mismo. Con ello, ambas técnicas solo revelan que las PC2 estaban agregadas a pH 7 sin vehiculizar. Sin embargo, los estudios de fotolisis de destello láser [2] indicaron la existencia de una asociación PC2-VUPC a pH 7 al detectarse un aumento en el tiempo de vida del estado excitado triplete de PC2 en VUPC (de 22  $\mu$ s a 50  $\mu$ s). Luego al aumentar el pH del medio a 12 se observaron dos tipos de asociaciones ya que se registraron dos tiempos de vida para PC2 en VUPC de 80  $\mu$ s y 800  $\mu$ s, en conjunto con desplazamientos hacia el rojo en la banda Q y un aumento de la fluorescencia.

**Conclusiones:** Teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos, la molécula de PC2, que posee grupos aminos protonados y contraiones voluminosos como yodo, debe colocarse agregada en la cara externa (parte polar) del liposoma. Así, el entorno será hidrófilo pero más rígido que en agua, lo que justifica el aumento en el tiempo de vida de PC2. Al incrementar el pH a 12 el ioduro se intercambia por lo que PC2 se internaliza dentro de la membrana del VUPC. Esto mismo se concluye mediante calorimetrías diferenciales de barrido. De esta forma, la técnica de fotolisis de destello láser aporta información relevante sobre las asociaciones ftalocianinas-liposomas.

#### Referencias:

1. Diz V. E., *J. Porphyr. Phthalocyanines.*, **2010**, 14, 278-283.
2. Bosca F., *Photochem. Photobiol.*, **2001**, 74(5), 637-655.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EMPLEO DE BIOSORBENTES PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS CON ARSÉNICO

Fermanelli, Carla S.<sup>1</sup>, Vinuesa, Ariel J.<sup>2</sup>, Burgos Gómez, Jhan C.<sup>3</sup> y Heredia Angélica<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>UFyMA-CONICET-INTA. Camino 60 Cuadras km 5 1/2 s/n, Córdoba, Córdoba.

<sup>2</sup>CITeQ-CONICET-UTN. Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Córdoba, Córdoba.

<sup>3</sup>INFIQC-CONICET-UNC. Haya de la Torre esq. Medina Allende, Córdoba, Córdoba.

cfermanelli@frc.utn.edu.ar

#### Introducción

En este trabajo se evaluó la eficiencia de remoción de As de biosorbentes obtenidos a partir de residuos agrícolas. El material de partida fue cáscara de maní (CM) sometida a pirólisis (500 °C, 10 min) para obtener biochar (BC). El material activo (BA) se obtuvo por modificación de BC por tratamiento alcalino con KOH (BC:KOH=1:3; 550 °C, 3 h). Los materiales se caracterizaron por área BET (Pulse Chemisorb 2700 Micromeritics), SEM (FE-SEM Sigma) y análisis proximal (TGA/SDTA851e/SF/1100C Mettler Toledo). La remoción de As(III) se llevó a cabo a temperatura ambiente en un reactor tipo Batch bajo agitación magnética. Se puso en contacto 0,1 g del sólido (CM, BC o BA) con 70 ml de solución As (III) (170 ppb, 15 min). La cuantificación del contenido de As se realizó por Voltametría de Onda Cuadrada con un potencióstato PSTAT 30.

#### Resultados

La Tabla 1 presenta los resultados de caracterización de los materiales y el contenido de As luego de la remoción. Como se observa, el tratamiento alcalino aumentó significativamente el área BET en BA, siendo este material el de mayor área superficial. Por SEM (Fig. 1) se pudo observar una estructura de canales en BA.

Al emplear CM como biosorbente se logró un 20% de remoción del contaminante, valor que se vio incrementado al emplear BC, y fue máximo cuando se utilizó BA. La concentración final de As fue de 88 ppb, alcanzándose casi un 50% de remoción.

Tabla 1. Caracterización de biosorbentes y concentración final de As en solución.

Muestra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Análisis proximal (%)				Concentración As (ppb)
		Humedad	Volátiles	Carbono fijo	Cenizas	
CM	-	5,32	70,03	23,18	1,47	135
BC	215	6,83	27,95	58,69	6,53	110
BA	1719	16,55	27,58	48,42	7,45	88

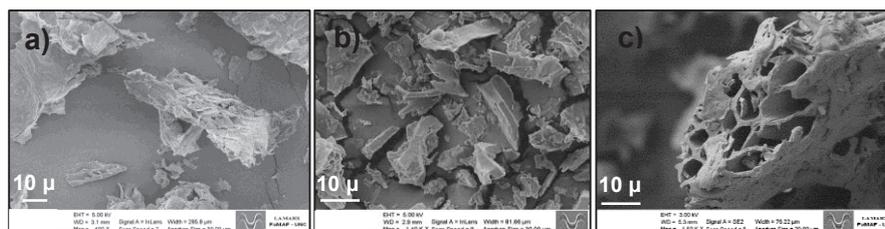


Figura 1. Imágenes SEM de a) CM, b) BC y c) BA.

#### Conclusiones

Este estudio demostró que el empleo de biosorbentes a base de residuos agrícolas es una alternativa interesante y eficiente para la remoción de As en aguas contaminadas.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOBURBUJAS GENERADAS ELECTROQUÍMICAMENTE: MODELADO Y SIMULACIÓN DE LA RESPUESTA CORRIENTE-POTENCIAL

Esteban D. Gadea<sup>1</sup>, Yamila A. Perez Sirkyn<sup>1</sup>, Valeria Molinero<sup>2</sup> y Damian A. Scherlis<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física/INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Buenos Aires, C1428EHA, Argentina.

<sup>2</sup> Department of Chemistry, The University of Utah, 315 South 1400 East, Salt Lake City, Utah 84112-0850, United States.

egadea@qi.fcen.uba.ar

**Introducción:** La nucleación de burbujas superficiales es un fenómeno inherente a las reacciones electroquímicas generadoras de gas. Recientemente, la miniaturización de electrodos metálicos permitió el estudio de burbujas individuales de escala nanométrica en condiciones estacionarias. Aun con una extensa cantidad de datos, la interpretación de la respuesta voltamperométrica de estos experimentos resulta desafiante, ya que la corriente en presencia de nanoburbujas posee una inesperada insensibilidad con el potencial aplicado y el tamaño del electrodo. Con el fin de desentrañar los mecanismos que controlan la corriente se diseñó un esquema de simulación, combinando los métodos de Monte Carlo cinético y dinámica molecular con potenciales de grano grueso. Esta metodología permite representar las reacciones electroquímicas eficientemente y alcanzar tamaños de simulación que solapan con los tamaños experimentales.

**Resultados:** Las simulaciones lograron capturar los procesos de electrodo al punto de reproducir las principales características del voltamograma experimental. Se encontró que distintas morfologías de burbujas en diferentes tamaños de electrodo –en condiciones estacionarias- poseen corrientes inesperadamente similares. A partir de estos resultados se elaboró un modelo cinético basado en el balance entre la producción de gas sobre el electrodo y la difusión desde la superficie de la burbuja. Este modelo permite interpretar las principales tendencias de la corriente como función del potencial y el tamaño del electrodo.

**Conclusiones:** En nuestros sistemas la corriente producida por el electrodo está limitada por la cantidad de gas que puede difundir hacia el exterior de la burbuja que lo bloquea. La difusión de gas desde nanoburbujas superficiales está gobernada por el equilibrio entre su área expuesta y su presión interna. Al variar el tamaño y la geometría de la burbuja estas dos magnitudes se contraponen de manera casi exacta, haciendo que las diferencias entre la corriente de los distintos sistemas sean casi despreciables.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOCOMPUESTOS DE USO AMBIENTAL FORMADOS POR NANOPARTÍCULAS DE HIERRO CEROVALENTE INMOVILIZADAS EN ALGINATO. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EMPLEO EN LA REMOCIÓN DE CROMO

García Fabiana E. <sup>1\*</sup>, Parnis Marguerite <sup>2</sup>, Montesinos Nahuel <sup>1</sup> y Quici Natalia <sup>1</sup>

<sup>1</sup>DQRA, CNEA-CONICET, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina.

<sup>2</sup>École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 240 Avenue du Professeur Emile Jeanbrau, 34090, Montpellier France.

\*fabielenagarcia@gmail.com.

Las nanopartículas de hierro cerovalente (FeNPs) son materiales muy reactivos capaces de eliminar contaminantes presentes en el agua mediante adsorción y reacciones tipo redox. Un contaminante de interés es el Cr(VI), presente en aguas residuales de procesamiento industrial del cromo de alta movilidad en agua y toxicidad. La formación de nanocompuestos (NCs) por inmovilización de FeNPs en soportes poliméricos adecuados, es una vía para facilitar su uso en el tratamiento de contaminantes acuosos en sistemas de flujo continuo. En los últimos años, ha resultado de interés emplear biopolímeros como soportes de origen natural. Entre ellos, el alginato (AL) (1) surge como alternativa, siendo capaz de formar hidrogeles de diversa morfología (lechos porosos, por ejemplo).

En este trabajo, se realizó la síntesis de NCs empleando dos tipos de FeNPs comerciales provistas por la empresa Nanoiron s.r.o.: NSTAR, en polvo y con una densa capa de magnetita externa y N25, en suspensión acuosa y con una capa externa de magnetita porosa e irregular. Ambas fueron inmovilizadas en alginato de sodio. Se obtuvieron esferas milimétricas conteniendo 50% de FeNPs. Por último, se realizaron las remociones de Cr(VI) y Cr(III) para soluciones con  $[\text{Cr(VI)}]_0$  o  $[\text{Cr(III)}]_0 = 62 \mu\text{M}$ ,  $\text{NSTAR@AL} = 1 \text{ g}$ , relación molar (Fe:Cr) = 55 a pH = 3 y 25 °C.

Los resultados obtenidos por SEM de las esferas sugirieron la presencia de agregados micrométricos de las FeNPs. Se obtuvieron mayores agregados de FeNPs en el caso de las NSTAR. Los análisis de las muestras por DRX y espectroscopía Raman confirmaron que en las esferas de NSTAR@AL y N25@AL se conserva  $\alpha$ -Fe como fase principal y presencia de magnetita.

Partiendo de Cr(VI), se obtuvo una remoción de Cr(VI) del 100% a los 60 min de reacción y se detectó formación de Cr(III), evidenciando un primer paso de reducción de Cr(VI) por reacción con las NPs. En los experimentos realizados a partir de Cr(III) se obtuvo 45% de remoción en 60 min y se evidenció la adsorción del Cr(III) en alginato como fenómeno principal por resultados obtenidos empleando esferas de AL sin NPs. En ambos casos (partiendo de Cr(VI) o Cr(III)) se obtuvieron remociones de  $\text{Cr}_{\text{Total}}$  similares (45 y 54%, respectivamente) en 1 h de experimento.

Finalmente, los NCs resultaron muy eficaces para la remoción de Cr(VI) y Cr(III) evidenciándose distintos pasos de reacción dependiendo de la especie de cromo involucrada. Los NCs resultan materiales promisorios para el desarrollo de dispositivos de remoción en flujo.

#### Referencias

- 1) A. N. Bezbaruah, S. Rajangpan, B. J. Chisholm, E. Khan, J. J. Elorza Bermudez, J. Hazard. Mater., **2009**, 166, 1339.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ZEOLITAS A Y X OBTENIDAS DE MATERIALES RESIDUALES Y SU EVALUACIÓN COMO ADSORBENTES DE CO<sub>2</sub> EN PROCESOS DE PURIFICACIÓN DE GASES

Gonzalez Maximiliano Ricardo<sup>1\*</sup>, Monzón Jorge Daniel<sup>1</sup>, Pereyra Andrea Marisa<sup>1,2</sup>,  
Gargiulo Nicola<sup>3</sup>, Caputo Domenico<sup>3</sup> y Basaldella Elena Isabel<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA) (CONICET-CIC-UNLP), 47 N°257, (B1900 AJK), La Plata, Argentina.

<sup>2</sup>Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional La Plata, 60 y 124, 1900, La Plata, Argentina.

<sup>3</sup>ACLabs - Laboratori di Chimica Applicata, Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Università di Napoli Federico II, P.le V. Tecchio 80, 80125, Nápoles, Italia.

\*maxi\_gonzalez@quimica.unlp.edu.ar

#### Introducción

Es conocido que el criterio más simple para la selección del mejor adsorbente se basa en elegir el que retenga la mayor cantidad de adsorbato a la presión de trabajo. Sin embargo, en el caso de los ciclos de adsorción por vaivén de presión (PSA), se tienen en cuenta también otros parámetros que consideran las cantidades adsorbidas a las presiones correspondientes a las etapas de evacuación y purga, y cuyas interrelaciones dependen de la forma de las curvas de adsorción. Es por eso que en este trabajo se obtuvieron diferentes formas catiónicas de zeolitas tipo A y tipo X que fueron sintetizadas utilizando residuos industriales, como son el catalizador de FCC agotado y las cenizas volantes. Se midieron asimismo las curvas de adsorción para en esta primera etapa determinar las capacidades máximas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales preparados y continuar en un estudio posterior con el cálculo y la aplicación de los criterios de selección más elaborados.

**Resultados.** Los sólidos obtenidos luego de ajustar adecuadamente las composiciones de las mezclas de síntesis presentaron valores de conversión de alrededor del 70% en zeolitas A y X sódica. Además, en los resultados de microscopía se observaron las superficies de las partículas de ambos residuos recubiertas por cristales zeolíticos. Estas fueron posteriormente intercambiadas y los resultados de EDX mostraron que el intercambio catiónico utilizando Ca, Cu o Ag fue altamente efectivo. Luego, se llevaron a cabo los ensayos de adsorción de CO<sub>2</sub> en equilibrio, comparando los materiales zeolíticos obtenidos con muestras puras de zeolitas. Se concluye en esta primera etapa que todos los sólidos obtenidos son aptos como adsorbentes de CO<sub>2</sub>, variando la capacidad de adsorción entre los valores de 6,3 - 5,0 mmol/g para los sólidos puros y de 3,0 - 2,0 mmol/g en el caso de los materiales sintetizados a partir de los residuos. A bajas presiones, la zeolita X presentó valores de adsorción de CO<sub>2</sub> más altos en relación al resto de los materiales.

**Conclusión.** Se obtuvieron materiales zeolíticos tipo NaA, CaA, NaX, CuX y AgX. Los resultados preliminares mostraron que los sólidos obtenidos a partir de residuos industriales podrían ser utilizados como captadores de CO<sub>2</sub>, con curvas de adsorción claramente diferentes.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS EN SOLUCIÓN (NPs PANI/PVP MEDIADA CON IONES VANADIO). APLICACIÓN A BATERÍA DE FLUJO.

Gramaglia, Romina<sup>1</sup>, Bruno, Mariano<sup>1</sup> y Barbero, Cesar<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas, Físico-química y Naturales - Universidad Nacional de Río Cuarto- IITEMA - ruta 36. Km 601, Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

[rgramaglia@exa.unrc.edu.ar](mailto:rgramaglia@exa.unrc.edu.ar), [mbruno@exa.unrc.edu.ar](mailto:mbruno@exa.unrc.edu.ar), [cbarbero@exa.unrc.edu.ar](mailto:cbarbero@exa.unrc.edu.ar)

El aprovechamiento de energías limpias a partir de fuentes de energía renovables ha sido considerado como una solución óptima para el suministro de energía del futuro. Es por ello que, su almacenamiento y suministro se ha convertido en un desafío tecnológico (1). Como posibles candidatos, se evalúan los sistemas electroquímicos de flujo con diversos conceptos de diseño y basados en diferentes materiales activos. En ellos, se bombea el líquido conteniendo el electrolito electroactivo, el cual actúa como vector energético (2). Para mejorar el desempeño de estos sistemas se analiza el uso nanopartículas (NPs) como material activo, pues permite aumentar la densidad de energía del fluido (3). Por otro lado, se evalúa el uso de un mediador redox soluble, cuya función es mejorar el transporte la carga entre las NPs y el electrodo.

En el presente trabajo se muestra la caracterización de NPs de PANI/PVP (DLS, SEM) y el desempeño electroquímico, mediante técnicas de voltamperometría cíclica, cronoamperometría y disco rotatorio de las NPs con y sin mediador redox, en este caso se empleó iones de vanadio (V).

Como resultados se obtuvieron NPs de PANI/PVP con un tamaño de 262,6 nm. Además, se observó un solo pico de óxido-reducción alrededor de 0,5 V<sub>Ag/AgCl</sub>, esto sugiere que los iones V pueden actuar como mediador soluble oxidando/reduciendo las NPs de PANI/PVP pero solo en el intervalo de potencial en el cual la PANI es conductora. El sistema de NPs PANI/PVP con iones V presentó una corriente de pico 4 veces superior veces (de 25 µA a 200 µA en 0,5 V<sub>Ag/AgCl</sub>), respecto del uso de NPs PANI/PVP solas. Desde el punto de vista de su aplicación en baterías de flujo, el sistema de NPs/mediador resultaría muy ventajoso

#### Referencias

- 1) Zhong, C.; Deng, Y.; Hu, W.; Qiao, J.; Zhang, L.; Zhang, J. *Chemical Society Reviews* **2015**.
- 2) Cho, J.; Jeong, S.; Kim, Y. *Progress in Energy and Combustion Science* **2015**, 48, 84.
- 3) Markovic, N. M. *Nat Mater* **2013**, 12, 101.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PRODUCCIÓN DE MEZCLAS CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> A TEMPERATURA AMBIENTE POR ACTIVACIÓN MECÁNICA DE MgH<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Grasso María L.<sup>1\*</sup>, Fernández Albanesi Luisa<sup>1,2</sup>, Garroni Sebastiano<sup>3</sup>, Mulas Gabriele<sup>3</sup> y Gennari Fabiana<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Godoy Cruz 2290 (C1425), Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>Centro Atómico Bariloche (CAB-CNEA)- Instituto Balseiro, Av. Bustillo 9500 (8400), S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

<sup>3</sup>Dipartimento di Chimica e Farmacia (UNISS), Via Vienna 2 (07100), Sassari, Italia.  
grassomarialaura@gmail.com

#### Introducción

El escenario actual de cambio climático debido a las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, hace necesario el desarrollo de tecnologías eficientes y sustentables para la mitigación del problema medioambiental. Una alternativa promisorio es la captura y reutilización de CO<sub>2</sub> (CCU, Carbon Capture and Utilization) para la producción de combustibles sintéticos compatibles con la red de almacenamiento y distribución actual [1]. La activación mecanoquímica ha demostrado ser eficiente en la conversión de CO<sub>x</sub> (CO/CO<sub>2</sub>) mediante diferentes reacciones sólido-gas. Con el propósito de vincular la conversión del CO<sub>2</sub> a la producción de compuestos de interés industrial, se propone el uso de carbonatos e hidruros como portadores de CO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>. En particular, en este trabajo se estudia el procesamiento mecanoquímico del sistema MgH<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> empleando un molino de bolas de alta energía a diferentes velocidades de rotación, tiempos, temperatura ambiente y sin catalizador. El estudio se complementa con cálculos termodinámicos de minimización de la energía libre de Gibbs.

#### Resultados y Conclusiones

La información proporcionada por técnicas estructurales, microestructurales y químicas (XRD, espectroscopias de infrarrojo y Raman, SEM-EDXS y GC), evidencia la formación progresiva de MgO y Li<sub>2</sub>O en la fase sólida, y de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> en la fase gas a diferentes velocidades de rotación y tiempos de molienda. La evolución de los productos coincide con lo predicho por la termodinámica, excepto por la presencia de H<sub>2</sub>. Esto último, puede asociarse a restricciones cinéticas dadas por la elevada estabilidad de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, evidenciada al no detectar CO/CO<sub>2</sub>. Además, las conversiones de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> fueron ajustadas mediante los modelos cinéticos teóricos de nucleación y crecimiento, y modelo de volumen contráctil, respectivamente. De esta manera, se concluye que el procesamiento mecanoquímico del sistema MgH<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a temperatura ambiente puede ser empleado para la producción de mezclas combustibles de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> usando portadores de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> [2]. Se propone un esquema de integración del procesamiento mecánico con el de captura de CO<sub>2</sub>.

#### Referencias

- 1) Rafiee, A., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2018**, 6, 5771–5794
- 2) Grasso, M. L., *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **2020**, 40, 101209



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS SOBRE LA MORFOLOGÍA Y LA MESOESTRUCTURA DE MATERIALES POROSOS

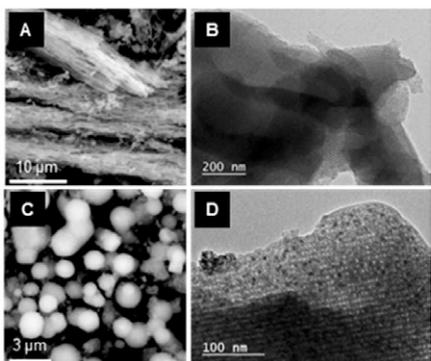
Lacoste Albano, Boix Alicia y Tiscornia Inés

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe.

alacoste@fiq.unl.edu.ar

**Introducción.** SBA-15 y SBA-16 son sílices amorfas con mesoporosidad ordenada que presentan estabilidad térmica y química, elevado volumen de poro y una gran área superficial. En estos materiales el control de sus condiciones de síntesis permite cierta flexibilidad estructural y morfológica. Estas características son deseables para su uso como soportes en diversos sistemas, catalíticos, de liberación de fármacos, etc. En el trabajo, las mesoestructuras se sintetizaron con diferentes morfologías para su posterior aplicación, como soportes de fase activa, en una reacción de oxidación catalítica.

**Resultados.** A partir de una solución ácida, y usando TEOS como fuente de silicio y el surfactante orgánico P123 como agente estructurante, se obtuvo el mesoporoso SBA-15. Las formas de fibras (A) y bastones se alcanzaron principalmente a partir del estudio de la velocidad de agitación en la etapa de maduración de la síntesis (1). Las primeras se obtuvieron en forma de agregados de fibras entrecruzadas, con longitudes de 30-40  $\mu\text{m}$  por 5  $\mu\text{m}$  de espesor aprox; por otro lado, los bastones mostraron tamaños alrededor a 1  $\mu\text{m}$  por 200 nm. En las síntesis de SBA-16, basadas en una solución ácida similar,



también se utilizó TEOS como fuente de silicio mientras que el template fue F127. Se obtuvieron dos materiales, de morfología esférica (C) e irregular (forma no definida). Para la primera, la combinación de elevada acidez y temperatura condujo a la obtención de esferas con diámetros homogéneos, entre 2 y 5  $\mu\text{m}$  (2). La morfología irregular, con un amplio rango de tamaños (entre 2 y 30  $\mu\text{m}$ ) se relacionó a la concentración de TEOS y al uso de un co-surfactante. Las imágenes TEM revelaron las estructuras porosas, SBA-15 con una mesoestructura 2-D y canales cilíndricos empacados hexagonalmente (B), SBA-16 de estructura cúbica, con sistemas de canales 3-D y cavidades esféricas en su intersección (D).

**Conclusiones.** SBA-15 y SBA-16 con diferentes mesoestructuras y morfologías se obtuvieron a partir del estudio y modificación de ciertas variables de síntesis. Los análisis de SEM y TEM revelaron las primeras características de los materiales porosos.

#### Referencias

- 1) Benamor, T. y cols., *Microp. Mesop. Mater.*, **2012**, 100-114.
- 2) Mesa, M. y cols., *Solid State Sci.*, **2005**, 990-997.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DETECCIÓN SELECTIVA DE BACTERIAS PATÓGENAS EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE ORO FUNCIONALIZADAS CON ÁCIDO SIÁLICO

Guillermo Landa<sup>a,b</sup>, Laura G. Miranda-Calderón<sup>a,b</sup>, Victor Sebastian<sup>a,b,c,d</sup>, Silvia Irusta<sup>a,b,c,d</sup>, Gracia Mendoza<sup>c,d</sup>, Manuel Arruebo<sup>a,b,c,d</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-Universidad de Zaragoza, España.

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Zaragoza, Campus Río Ebro - Edificio I+D, C/ Poeta Mariano Esquillor S/N, 50018 Zaragoza, España.

<sup>c</sup> Instituto de Investigación de la Salud (IIS Aragón), 50009 Zaragoza, España.

<sup>d</sup> Centro de Investigación Biomédica en Red de Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina, CIBER-BBN, 28029 Madrid, España.

Guillermo Landa: 516437@unizar.es

El aumento de las bacterias resistentes a los antibióticos es una preocupación creciente en todo el mundo. El uso extensivo y rutinario de antibióticos en medicina durante las últimas décadas ha supuesto un problema importante para la práctica clínica. En entornos con recursos limitados, las pruebas rápidas y sencillas en el momento necesario deberían facilitar a los profesionales sanitarios la identificación de un patógeno específico, evitando así tratamientos subóptimos con antibióticos de amplio espectro.

En este proyecto se ha desarrollado un biosensor óptico rápido de bacterias utilizando nanopartículas de oro funcionalizadas. Hemos demostrado que el estado de agregación de estas nanopartículas puede servir como una señal óptica de salida que puede ser monitorizada para estudiar la presencia de bacterias. Este sensor se fundamenta en un sencillo análisis colorimétrico de la banda RPS (resonancia de plasmon superficial) en la región visible. En presencia de bacterias, el máximo de absorbancia a 520 nm de las nanopartículas se desplaza desde el rojo y se convierte en un pico amplio a lo largo del espectro visible, indicando la aglomeración de las nanopartículas, debido a la reducción del espacio entre ellas y al aumento de la dispersión. Esta aglomeración es atribuida a la conjugación del ácido siálico de la superficie de las NPs, puesto que el ácido siálico es una fuente de carbono, nitrógeno y energía para las bacterias.

La capacidad del sensor óptico para discriminar el *Staphylococcus aureus* wildtype y el *Staphylococcus aureus* resistente a la metilina (MRSA), así como la *Pseudomonas aeruginosa* Gram-negativa, fue llevada a cabo en diferentes medios, incluyendo agua, tampones, medio de cultivo (TSB), así como suero y orina humana. Se requirieron altas concentraciones bacterianas para lograr una identificación óptica estadísticamente significativa de patógenos en el suero humano ( $10^5$  unidades formadoras de colonias por mililitro), mientras que no fue posible detectar la presencia de bacterias a niveles clínicamente relevantes en la orina. El sensor óptico aquí desarrollado también podía utilizarse para discriminar entre *S. aureus* wildtype y MRSA. A pesar de tratarse de una prueba de concepto, la idea en la que se basa este sistema podría servir como un método prometedor y sencillo para la detección e identificación de patógenos en muestras clínicas.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE LA SUSTITUCIÓN PARCIAL EN ÓXIDOS MIXTOS CON ESTRUCTURA PEROVSKITA

Ortenzi Georgina<sup>1</sup>, Pierella Liliana<sup>1</sup> y Leal Marchena Candelaria<sup>1</sup>.

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – CONICET - Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba - Córdoba. Argentina.  
cleal@frc.utn.edu.ar

**Introducción.** Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita presentan la fórmula  $ABO_3$ , donde A generalmente es un metal alcalino y B, un metal de transición. Se han reportado numerosas ventajas de su empleo como catalizadores gracias a la movilidad de oxígeno estructural de red, su rapidez de síntesis y bajo costo de los precursores [1]. Otra ventaja, es la posibilidad de modificar sus propiedades catalíticas mediante una sustitución parcial del catión B por otros cationes. Con una elección adecuada de B, las propiedades fisicoquímicas se pueden modificar y adaptar a reacciones específicas [2]. Se presentan resultados de caracterización del óxido mixto, niobato de potasio sustituido parcialmente en su catión B por titanio. Los materiales catalíticos  $KNb_xTi_{1-x}O_3$  ( $x = 1, 0.8, 0.6, 0.5$ ) se prepararon mediante el método de citrato, empleando  $Ti(OC_4H_9)_4$  en la cantidad correspondiente a la sustitución. Los sólidos resultantes se calcinaron a  $600^\circ C$  durante 10 h. Los materiales fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (XRD) y otras técnicas complementarias.

**Resultados.** El patrón de XRD (Figura a) indica una estructura cristalina y ortorrómbica para  $KNbO_3$  con la presencia fases segregadas. Con el aumento de la sustitución de titanio se observa una pérdida de cristalinidad; los picos característicos se ensanchan y la intensidad disminuye. Cuando  $x = 0.6$  y  $0.5$  se detectan nuevas fases segregadas de  $KTiNbO_5$  y  $TiO_2$  anatasa. Se ha reportado que un mayor dopaje de titanio requiere temperaturas de cristalización más alta, por lo tanto la estructura no cristalina para mayores porcentajes de sustitución es un resultado esperado [3]. Además, a medida que la sustitución aumenta, se observa un corrimiento hacia valores  $2\theta$  más altos (Figura b), indicativo de la disminución en la distancia interplanar, debido al radio iónico más pequeño del  $Ti^{4+}$  (0.060 nm) que el  $Nb^{5+}$  (0.064 nm).

**Conclusiones.** Se obtuvieron niobatos de potasio parcialmente sustituidos, con el propósito de mejorar sus propiedades catalíticas. A medida que se aumentó la sustitución de B por titanio, la cristalinidad disminuyó hasta que no fue posible obtener la estructura perovskita. Esto se atribuyó a que la temperatura a la que se calcinaron las muestras no permitió obtener la estructura cristalina, resultando en un material amorfo.

#### Referencias

- 1) Watanabe, H., Koyasu, Y., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2000**, 194-195, 479-485.
- 2) Zhang, R., Alamdari, H., Kaliaguine, S., *J. Catal.*, **2006**, 242, 241–253.
- 3) Nuvula, S., Sagar, T.V., Valluri, D.K., Sai Prasad, P.S., *Int. J. Hydrog. Energy*, **2018**, 43 4136-4142.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DISPOSITIVOS ELECTROCROMICOS BASADOS EN POLIMEROS ORGANICOS DE PORFICENO ELECTROGENERADOS

Macor Lorena<sup>1</sup>, Renfige Melisa<sup>1</sup>, Solís Claudia<sup>1</sup>, Otero Luis<sup>1</sup>, Gervaldo Miguel<sup>1</sup>,  
Durantini Javier<sup>1</sup>, Gonzalez Edwin<sup>2</sup>, Durantini Edgardo<sup>2</sup>, Heredia Daniel<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>IITEMA-CONICET, <sup>2</sup>IDAS-CONICET, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Química y Naturales. Universidad nacional de río cuarto. Río Cuarto, (CP 5800) Córdoba, Argentina.

lmacor@exa.unrc.edu.ar

**Introducción:** El electrocromismo, definido como el cambio óptico reversible de un material inducido por la aplicación de un voltaje externo, ha tomado relevancia en la actualidad, debido a que permite la generación de materiales aplicables al ahorro de energía. Las ventanas inteligentes, por ejemplo, controlan dinámicamente la entrada de iluminación y calor a los ambientes, filtrando o no la zona visible e infrarroja del espectro según se requiera, lo que conlleva a una disminución del gasto energético en climatización. En este sentido, el uso de polímeros conductores sintetizados electroquímicamente, permite la generación del material y la formación de la película en un solo paso, con un adecuado control de espesor y morfología, dos aspectos primordiales para la aplicación de materiales en dispositivos optoelectrónicos.

**Resultados:** En el presente trabajo se ha diseñado, sintetizado y caracterizado un monómero de porficeno, el cual fue adecuadamente funcionalizado con cuatro grupos carbazol (Figura 1). Esta característica permite la generación de polímeros hiperramificados y totalmente conjugados, con capacidad de transporte de carga, manteniendo la actividad redox de las películas formadas. La síntesis electroquímica del polímero se realizó por voltametría cíclica, en la ventana de potencial adecuada. Si el ciclado se realiza hasta el pico de oxidación más anódico se observa un aumento en las corrientes de oxidación/reducción, indicando que está ocurriendo la deposición de material electroactivo sobre la superficie del electrodo. Los resultados obtenidos mediante espectroelectroquímica (figura 2) muestran la aparición/desaparición de bandas de absorción en distintas longitudes de onda debido a la reducción de los diferentes grupos que conforman el polímero.

**Conclusiones:** Se logró sintetizar un monómero de porficeno, el cual al estar debidamente funcionalizado, permitió la generación de un electropolímero sobre diversas superficies (Platino, ITO). Cuando este electropolímero es sometido a potenciales catódicos presenta cambios en su coloración, demostrando así su aplicación en dispositivos electrocromicos.

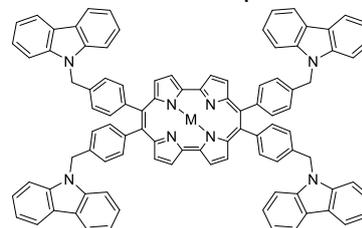


Figura 1. Estructura química del monómero de Porficeno utilizado.

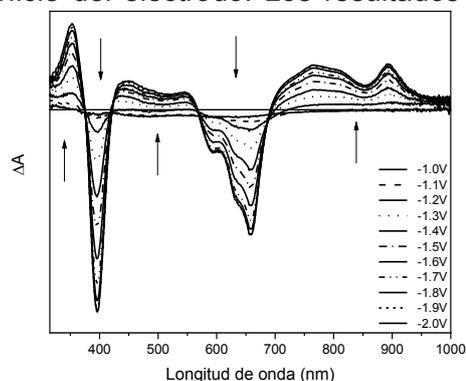


Figura 2. Espectro de absorción por diferencia del polímero a distintos potenciales.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE NANOFLUIDOS FORMADOS POR NANOPARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{O}_4$ EN PROPILENGLICOL

Heredia Carla, Janyistabro Carla y Mariano Alejandra.

Instituto de Investigación en Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería. IITCI. CONICET-UNCo. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400. (8300) Neuquén. alejandra.mariano@fain.uncoma.edu.ar

#### Introducción

La transferencia de calor por convección es uno de los fenómenos térmicos más investigados en nanofluidos relevantes en aplicaciones de ingeniería, debido a la mejora observada en la conductividad térmica. Los resultados encontrados en la bibliografía acerca de los cambios en las propiedades térmicas y de transporte de un fluido, debidos a la adición de nanopartículas, proponen el potencial uso de los nanofluidos como sustituto de los fluidos de intercambio de calor convencionales [1,2]. Esto se debe principalmente al hecho de que los sólidos tienen una conductividad térmica de órdenes de magnitud mayor que la de los líquidos. El presente trabajo es parte de un estudio realizado sobre nanofluidos formados por nanopartículas de magnetita (MNPs) en propilenglicol (PG).

#### Resultados y Conclusiones

Las MNPs utilizadas para este trabajo tienen una textura similar, con formas ligeramente redondeadas, cuadradas y rectangulares, determinadas por Microscopía de Transmisión Electrónica TEM (Fig.1) con tamaños entre 15 y 75 nm, predominantemente entre 25 y 35 nm, con un valor medio de 31 nm (Fig. 2). La Fig. 3 refleja la estabilidad de las suspensiones de MNPs, mostrándose los valores de absorbancia,  $A$ , a una longitud de onda de 324 nm.

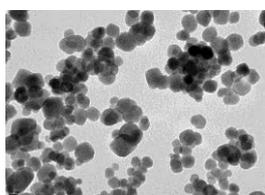


Fig. 1. Imagen TEM MNPs

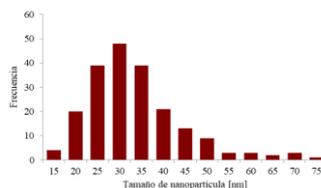


Fig. 2. Distribución de tamaños MNPs

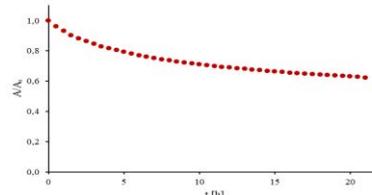


Fig. 3.  $A/A_{\max}$  en función del tiempo  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PG}$

Las medidas de conductividad térmica del PG puro y de las suspensiones de MNPs ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PG}$ ) a concentraciones: 0,5, 2 y 15 %, se realizaron a 20 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Se observa que la conductividad térmica aumenta con la concentración de MNPs, para las dos concentraciones más altas.

Tabla 1. Conductividad térmica para  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PG}$  a 20°C

wt%	k (W/m.K) <sup>*,**</sup>	$\Delta k_{\text{rel}}$ %
0,0	0,201	-
0,5	0,200	-
2,0	0,203	1,00
15,0	0,208	3,48

\* Valores registrados a los 10 minutos de preparada la muestra.

\*\* Precisión en los valores de k:  $\pm 0,001$  W/mK.

#### Referencias

- 1) Kakaç S. y col, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **2009**, 52, 3187-3196.
- 2) Humnic G. y col., *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2012**, 16, 5625-5638.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EMPLEO DE MICELAS MIXTAS FORMADAS POR TERGITOL Y RAMNOLÍPIDOS EN LA RECUPERACIÓN DE TOCOFEROLES DE DESODORIZADO DE SOJA

Martini Georgina<sup>1</sup>, Soledad Bustillo<sup>2</sup>, Bibiana Nerli<sup>1</sup>, Luciana Pellegrini Malpiedi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Procesos Biotecnológicos y Químicos Rosario (IPROBYQ), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, CP 2000, Rosario, Argentina.

<sup>2</sup>Grupo de Investigaciones Bioquímicas y Moleculares (GIBYM), IQUIBA-NEA CONICET, Universidad Nacional del Nordeste, Corrientes, Argentina  
E-mail: martini@iprobyq-conicet.gob.ar

**Introducción:** Los tocoferoles (vitamina E), potentes antioxidantes naturales, están recibiendo una atención creciente en aplicaciones industriales, que van desde la industria alimenticia, farmacéutica y hasta la cosmética. Una de las grandes fuentes naturales de los tocoferoles (TF) es el desodorizado de soja (SODD), el cual se obtiene del último paso del proceso de refinación del aceite de soja crudo. Hoy en día, el consumo creciente de aceite de soja está conduciendo a una mayor producción de este subproducto, por lo que su valorización es fundamental. En este trabajo se evaluó la conveniencia de acoplar el proceso de saponificación a una extracción con sistemas micelares mixtos de bajo impacto formados por el surfactante no iónico Tergitol 15-S-7 (Tg7) y el biosurfactante aniónico ramnolípido (RL), en la recuperación de TFs de SODD. **Metodología:** 50 mg de SODD fueron sometidos a un proceso de saponificación con base fuerte y en caliente, en presencia de Tg7 al 12% p/p. Luego de enfriar la muestra, se adicionaron 2,00 g de solución de Tg7 al 9% p/p disuelta en NaCit 200 mM pH 5,00, y RL (0,25% p/p finales). Dicha mezcla se incubó tres horas a 65 °C, dando como resultado la formación de un sistema micelar de dos fases acuosas. Después de la incubación, se determinaron visualmente los volúmenes de las fases y se tomaron muestras de las fases superior e inferior para estimar la actividad antioxidante (AA) medida por ABTS, el contenido recuperado de TFs (HPLC), y eficiencia de encapsulado, mediante una centrifugación con filtros de 10 KDa, y posterior análisis de AA y HPLC. Para fines comparativos, también se llevó a cabo la reacción de saponificación seguida de extracción convencional con solventes, a la cual se le realizaron los mismos análisis que los descritos previamente. **Resultados:** La comparación entre ambos protocolos de saponificación (convencional y acoplada a extracción con micelas mixtas) se realizó empleando del Test de Fisher, basado en la diferencia mínima significativa (LSD). Dicho análisis mostró que los valores de AA obtenidos para las muestras de fase micelar superior (FS) (2,83 mmoles ET/g SODD) fueron significativamente superiores los obtenidos para las muestras correspondientes a la saponificación convencional (1,65 mmoles ET/g SODD). Asimismo, se observó que prácticamente toda la AA fue recuperada en dicha fase, dado que el rendimiento de extracción fue superior al 95%. También se corroboró que, con un valor de significancia del 5%, la extracción individual de cada TF fue superior en la FS del sistema micelar, con rendimientos superiores al 92%. Finalmente, los análisis de eficiencia de encapsulado demostraron que el 93% de los tocoferoles recuperados en la FS se encontraban asociados a las micelas. **Conclusiones:** Los resultados obtenidos permiten concluir sobre la factibilidad de usar sistemas micelares mixtos como método extractivo alternativo a la recuperación de TFs de SODD. Dicho método tiene como ventaja adicional el hecho de que la mayoría de los TFs se encuentran encapsulados en las micelas, lo cual contribuye a su estabilización y mejora en la capacidad antioxidante.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### RECUPERACIÓN DE METALES DE ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DE CATALIZADORES GASTADOS

Agustin Nasijeti<sup>1</sup>, Ana E. Bohé<sup>1,2,3</sup> y Georgina De Micco<sup>1,2</sup>.

1. Complejo Tecnológico Pilcaniyeu, Centro Atómico Bariloche, Av. Ezequiel Bustillo 9500, (8400) San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.
2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
3. Centro Regional Universitario Bariloche, Universidad Nacional del Comahue demiccog@cab.cnea.gov.ar

#### Introducción

El acelerado crecimiento de la población y concentración en áreas urbanas, el aumento de la actividad industrial y el incremento en los patrones de consumo contribuyen al serio problema de la generación de los residuos sólidos, cuyo manejo incorrecto incide directamente en la degradación ambiental y en el deterioro de la salud pública. A nivel mundial existen empresas que actualmente se dedican a tratamiento de residuos y recuperación de metales utilizando procesos pirometalúrgicos como la cloración. Este trabajo se realiza en el marco del desarrollo de un proceso de recuperación de metales valiosos a partir de catalizadores usados provenientes de automóviles. Dichos catalizadores contienen metales (e.g. Pt y Rh) y tierras raras (e.g. Ce y La), susceptibles de ser recuperados por cloración y carbocloración gaseosa. En este contexto se presentan resultados preliminares relacionados con la reactividad de los catalizadores y la selección de un material apropiado para la construcción de un reactor de cloración a escala banco.

#### Resultados y Conclusiones

El material elegido para realizar la recuperación es un catalizador agotado de automóvil. Para su caracterización se realizó una molienda y tratamiento térmico previo en mufla a 200 °C para eliminación de volátiles residuales. Un análisis por fluorescencia de rayos X arrojó la siguiente composición elemental:

Elemento	Concentración (%)	Elemento	Concentración (%)
Al	23,33%	Ca	0,23%
Si	18,28%	W	0,23%
Ce	11,72%	Pt	0,21%
Mg	6,74%	Zr	0,15%
Ba	2,03%	Zn	0,10%
Fe	1,11%	K	0,06%
S	0,39%	Rh	0,04%
Ti	0,38%	Co	0,02%
Mn	0,28%	Sr	0,02%
La	0,27%	Cu	0,01%
P	0,25%	Ni	0,01%



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANÁLISIS MULTIVARIABLE DE LA EXTRACCIÓN DE NÍQUEL POR VÍA HIDROMETALÚRGICA DESDE CÁTODOS AGOTADOS DE BATERÍAS Ni-MH

Navarrete Daiana M.<sup>1</sup>, Drajlín Sebastián D.<sup>1</sup>, Suarez Daniela S.<sup>1</sup>, Esquivel Marcelo R.<sup>2/3</sup>,  
Rodríguez Mario H.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), ICB-UNCuyo-CONICET-FCEN, Padre Contreras 1300, C.P. 5500. Parque Gral. San Martín, Mendoza, Argentina.

<sup>2</sup>Centro Atómico Bariloche, (CNEA-CONICET), Avenida Bustillo km 9.5, C.P.8400, Bariloche, Argentina.

<sup>3</sup>UNCo Bariloche, Quintral 1250, CP 8400, Bariloche, Argentina.  
Correo electrónico: daiananavarrete01@gmail.com

#### Introducción

Existe una creciente producción de baterías Ni-MH impulsada por la industria automotriz y electrónica, lo cual lleva al estudio sobre la disposición final y el posterior tratamiento de las mismas al finalizar su vida útil, teniendo en cuenta los materiales valiosos que pueden recuperarse de ellas, como Ni. Encontrar un proceso de reciclaje sostenible con el medio ambiente y con viabilidad económica, es un objetivo clave.

#### Resultados

Se llevó a cabo la extracción de Ni desde cátodos agotados de baterías de Ni-MH y se estudió el efecto de las variables operativas sobre el proceso de lixiviación del material catódico, haciendo uso del diseño multivariable con base en el análisis experimental, utilizando ácido acético y peróxido de hidrógeno como agentes lixivante y facilitador de la disolución, respectivamente. La máxima extracción de Ni, del 99,97%, se obtuvo cuando los parámetros operativos se mantuvieron en los siguientes valores: temperatura, 75°C, concentraciones de H<sub>3</sub>CCOOH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 6% y 1,5% (v/v), respectivamente, 30 min de reacción y 330 rpm. Finalmente, se realizó una optimización numérica de las condiciones operativas, logrando mantener altas conversiones, disminución del consumo de energía (menor temperatura) y del agente lixivante.

#### Conclusiones

El proceso de extracción de Ni desde cátodos agotados de baterías de Ni-MH mediante extracción con H<sub>3</sub>CCOOH en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es viable, arrojando como resultado que el factor con mayor influencia en el proceso de disolución del material catódico (Ni(OH)<sub>2</sub>) es la concentración de H<sub>3</sub>CCOOH, seguido de la temperatura y, en menor medida, la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### Referencias

1. Gutiérrez Pulido, H., de la Vara Salazar, Román, Análisis y Diseño de Experimentos, **2012**, 2da Ed.
2. Innocenzi, V., Veglio, F., Separation of manganese, zinc and nickel from leaching solution of nickel-metal hydride spent batteries by solvent extraction, **2012**, 129–130, 50–58.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DEL CONTENIDO DE AGNPS OBTENIDAS POR DIFERENTES MÉTODOS EN MATERIALES DE ALMIDÓN DE MAÍZ USADOS COMO ENVASES DE ALIMENTOS

Ortega Florencia<sup>1,2</sup>, García M. Alejandra<sup>1,2</sup> y Arce Valeria B.<sup>2,3</sup>.

<sup>(1)</sup> CIDCA (UNLP-CONICET-CIC), 47 y 116, (1900), La Plata, Argentina.

<sup>(2)</sup> Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 47 y 115, (1900) La Plata, Argentina.

<sup>(3)</sup> CIOp (CONICET-CIC-UNLP), Camino Centenario y 506 (B1897), Gonnet, Argentina.  
fortega@biol.unlp.edu.ar

**Introducción:** el interés por los polímeros biodegradables para envases se ha incrementado debido a que, parte de los materiales más utilizados se convierten en “micro-plásticos” permaneciendo en el medio ambiente y causando daños. El almidón de maíz, es un biopolímero muy utilizado pero presenta deficiencias en las propiedades mecánicas y de barrera que debe cumplir un envase. En este contexto, la nanotecnología ha permitido corregir, y en ciertos casos mejorar, los parámetros afectados, así como también impartir nuevas propiedades. En este trabajo se estudió el efecto de la incorporación de nanopartículas de plata obtenidas por síntesis verde, mediante dos métodos, a matrices de almidón para su posterior aplicación como envases antimicrobianos. Por un lado se sintetizaron AgNPs *in situ* en la matriz (143 ppm) (1); y por otro, se obtuvieron NPs de plata utilizando jugo de limón (*citrus limon*) como agente reductor y estabilizante (AgNP L) y luego se incorporaron a la suspensión de almidón (143 ppm) (2). Las nanopartículas se caracterizaron por espectroscopía UV-Vis, microscopía electrónica de transmisión (TEM), y potencial Z, mientras que a los films se les determinó color superficial, propiedades mecánicas, de barrera y solubilidad. Se comprobó la actividad antimicrobiana sobre cepas de *E. coli*, *Salmonella*, *Pseudomona* y *S. aureus*.

**Resultados:** las AgNPs presentaron una distribución de tamaño centrada en 21 nm, mientras que las AgNP L fueron más pequeñas (5.5 nm). Visualmente las películas con AgNPs son incoloras, mientras que las que contienen AgNP L desarrollaron un tono anaranjado. Estas últimas presentaron mayor capacidad de barrera al UV, mientras que las AgNPs *in situ* mejoraron la resistencia del material. Ambos materiales presentaron capacidad antimicrobiana.

**Conclusión:** se obtuvieron AgNPs *in situ* en la matriz de almidón y se desarrolló un film con buenas características. Las AgNP L fueron estables y se incluyeron correctamente en la suspensión filmogénica para obtener films antimicrobianos

#### Referencias

- 1) Ortega, F., Giannuzzi, L., Arce, V. B., García, M. A., *Food Hydrocolloids*, **2017**, 70, 152-162.
- 2) Ortega, F., Arce, V. B., & Garcia, M. A., *Carbohydrate Polymers*, **2020**, 252, 117208.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOPARTÍCULAS DE PLATINO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

Ramos Silvina G.<sup>1</sup>, Andreassen Gustavo A.<sup>2,3</sup>, Ares Alicia E.<sup>1</sup>, Glasel Facundo A.<sup>1</sup>,  
Belarmino Laydi S.<sup>1</sup> y Triaca Walter E.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Materiales de Misiones, CONICET-Universidad Nacional de Misiones, Félix de Azara 1552, (CP: 3300), Posadas, Misiones, Argentina. <sup>2</sup>Comisión de Investigaciones Científicas, Calle 526 e/10 y 11 (CP: 1900), La Plata, Buenos Aires, Argentina. <sup>3</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata-CONICET, Diagonal 113 y 64, (CP: 1900), La Plata, Buenos Aires, Argentina. silvinaramos@fceqyn.unam.edu.ar

**Introducción:** La forma más eficiente para utilizar la energía química del hidrógeno es su conversión directa a electricidad en dispositivos electroquímicos de conversión de energía, tales como las celdas de combustible. En estos dispositivos resulta clave trabajar sobre la composición y estructura superficial de los electrodos porosos de difusión de gas, que constituyen parte fundamental de las celdas de combustible. Se conoce que el platino es el catalizador más efectivo en celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno PEM<sup>1</sup>. Para asegurar su máxima utilización se lo dispersa como nanopartículas sobre soportes conductores de carbón/teflón de alta área superficial, conformando la capa activa. En este trabajo se presenta la preparación de electrodos porosos de difusión de gas catalizados con nanopartículas de platino soportadas sobre Vulcan XC-72, la fabricación de ensambles MEA para su uso en celdas de combustible PEM de hidrógeno/oxígeno y el diseño y construcción de un prototipo de celda de combustible PEM de hidrógeno/oxígeno que incorpora los ensambles desarrollados.

**Resultados:** Como soporte de los electrodos se utilizó tela de grafito y como catalizador 20%p/p Pt (E-TEK, Inc.) soportado sobre Vulcan XC-72. La carga de platino fue de 1 mg/cm<sup>2</sup> tanto para el ánodo como para el cátodo y el área geométrica de 4 cm<sup>2</sup>. Se construyeron ensambles MEA utilizando membrana Nafion 117® (DuPont) mediante técnica de prensado de los electrodos porosos durante 5 minutos a 155°C y presión de 70 kg/cm<sup>2</sup>. Se construyó un prototipo de celda de combustible PEM de hidrógeno/oxígeno con los ensambles MEA y se realizaron pruebas en celda a 60°C y 1 atm de presión. Las curvas de polarización y de potencia mostraron los perfiles típicos de una celda de combustible PEM de hidrógeno/oxígeno, donde se distinguen las diferentes zonas de pérdidas de energía asociadas a los fenómenos limitantes (polarización de activación, óhmica y de concentración).

**Conclusiones:** Los ensayos mostraron una buena performance de la celda, con buena estabilidad en el tiempo, sin evidencia de sinterizado de los catalizadores y conservando la integridad de todos sus componentes. Se concluye, por lo tanto, que el procedimiento de preparación de los electrodos catalizados con nanopartículas de platino, así como el desarrollo de los ensambles MEA, resultan adecuados para lograr un desempeño eficiente en el prototipo de celda de combustible PEM desarrollado.

#### Referencias

- 1) Dicks, A.; Rand D., "Fuel Cell Systems Explained". John Wiley & Sons, 2018.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ZEOLITIZACIÓN DE PARTÍCULAS MILIMÉTRICAS DE ARCILLAS CAOLINÍTICAS

Rivera Enríquez Claudia Elena<sup>1</sup>, Gonzalez Maximiliano Ricardo<sup>2</sup>, Barraqué Facundo<sup>3</sup> y Basaldella Elena Isabel<sup>2\*</sup>.

<sup>1</sup>Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), C.P.54740, México.

<sup>2</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA) (CONICET-CIC-UNLP), 47 N°257, (B1900 AJK), La Plata, Argentina.

<sup>3</sup>Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Cno. Centenario y 506, (1896) MB Gonnet, Argentina.

\*eib@quimica.unlp.edu.ar

**Introducción.** Las zeolitas son empleadas en una gran variedad de procesos industriales tales como catálisis, intercambio de iones y separación de gases. Estos sólidos pueden ser sintetizados a partir de diversas materias primas como minerales naturales con alto contenido de las especies inorgánicas necesarias para su elaboración. La síntesis de zeolitas a partir de arcillas caoliníticas se encuentra ampliamente descrita en la literatura, mostrando resultados de transformaciones hidrotérmicas que utilizan caolín finamente molido, resultando en un producto pulverulento micrométrico de alto contenido zeolítico. Este producto necesita una etapa posterior de aglomeración para ser utilizado en cualquier lecho relleno. En este trabajo, se logró obtener zeolitas A y X a partir de una arcilla originaria de la región de Tandil, Buenos Aires, Argentina a partir de partículas de arcilla de tamaños adecuados para su utilización como relleno en columnas de adsorción. Para la síntesis de zeolitas sobre la superficie accesible de partículas irregulares milimétricas, se las activó térmicamente entre 800°C y 1200°C para después someterlas a fusión alcalina añadiendo Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, durante 2h. Las condiciones de síntesis se seleccionaron para obtener una cubierta superficial zeolítica (tipo A o X) sobre las partículas tratadas. Se analizaron las fases cristalinas intermedias obtenidas y su influencia en las características de los productos obtenidos.

**Resultados.** Los sólidos se caracterizaron por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. En la primera etapa de calcinación, se evidenció en todas las muestras la desaparición de los picos cristalinos originales a excepción de los del cuarzo, y la aparición de mullita a 1200°C. En la etapa de fusión alcalina, a 800°C y 960°C se observó la formación de polimorfos cristalinos de NaAlSiO<sub>2</sub> (nefelina y low-carnegieita), fácilmente convertibles en zeolita [1].

**Conclusión.** Los pretratamientos propuestos a 800°C y 960°C permiten obtener partículas milimétricas zeolitizadas con alto contenido de zeolitas A y X.

C. E. Rivera Enríquez agradece a la Secretaría de Educación, Ciencia, Tecnología e Innovación de la Ciudad de México (SECTEI) por la beca otorgada SECTEI/141/2019.

#### Referencias

- 1) Monzón, J.D., Gonzalez, M.R., Mardones, L.E., Conconi, M.S., Pereyra, A.M., Basaldella E.I., Mater. Today Commun., **2019**, 21, 100624.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE SUSTRATOS SERS BASADOS EN NANOESTRELLAS DE PLATA PARA LA DETECCIÓN DE PLAGUICIDAS

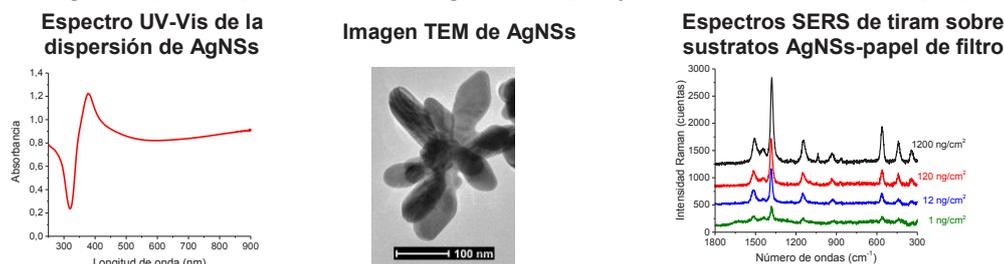
Rizzato María Luz, Delfino Lucina B., Picone A. Lorena y Romano Rosana M.

CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (CP 1900), Argentina.

[marialuzrizzato@quimica.unlp.edu.ar](mailto:marialuzrizzato@quimica.unlp.edu.ar)

**Introducción.** La presencia de contaminantes en alimentos representa un riesgo potencial para la salud humana. En este contexto, el desarrollo de técnicas analíticas que emplean la espectroscopia SERS representa una herramienta de gran utilidad para la detección rápida, *in situ* y no destructiva de sustancias contaminantes.

**Resultados.** Se sintetizaron nanoestrellas de plata (AgNSs)<sup>1</sup> para el desarrollo de sustratos SERS flexibles. La dispersión de AgNSs obtenida fue caracterizada mediante espectroscopia UV-Vis ( $\lambda_{\text{máx}} = 378 \text{ nm}$ ) y microscopia TEM, que permitió determinar un tamaño entre 300-400 nm y un promedio de 8-12 brazos, con un ancho de ~50 nm. Luego, diferentes soportes flexibles fueron empleados para el desarrollo de sustratos SERS flexibles, entre ellos: papel de filtro y cinta adhesiva. El soporte que permitió obtener sustratos SERS de mayor homogeneidad y reproducibilidad en las medidas fue el papel de filtro impregnado con una dispersión concentrada de AgNSs. La actividad SERS de los diferentes sustratos fue evaluada empleando el fungicida tiram ( $\lambda_{\text{excitación}} = 647,1 \text{ nm}$ ), el cual presenta una gran afinidad por metales tales como Au o Ag. El límite de detección (LD) alcanzado para el sustrato AgNSs-papel de filtro fue de  $1 \text{ ng/cm}^2$  (corresponde a 10 attogramos/spot y a  $2,5 \cdot 10^4$  moléculas/spot).



**Conclusiones.** Los resultados hasta ahora obtenidos demuestran que la plataforma SERS desarrollada presenta un gran potencial para su aplicación en la detección *in situ* de trazas de tiram y otros contaminantes presentes en alimentos.

**Agradecimientos.** Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, CONICET y UNLP (PIO05CO UNLP-CONICET y UNLP-11/X822) y ANPCyT (PICT 2017-2034) por el apoyo financiero. A Gustavo Pozzi y Matías Calderón por la asistencia en las medidas. Al laboratorio de microscopia electrónica de YTEC-CONICET.

#### Referencias.

- 1) Garcia-Leis, A., Garcia-Ramos, J. V. y Sanchez-Cortes, S., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 7791-7795.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DETECCIÓN ULTRASENSIBLE DE RESIDUOS DE TIABENDAZOL EN CÁSCARAS DE FRUTAS Y VEGETALES EMPLEANDO PLATAFORMAS SERS FLEXIBLES

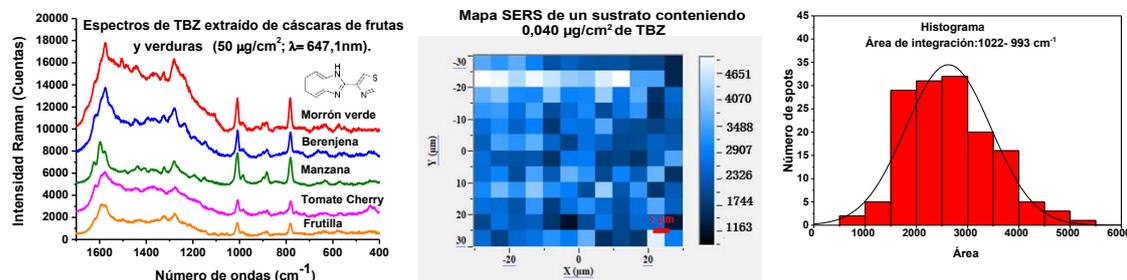
Rizzato María Luz, Picone A. Lorena y Romano Rosana M.

CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (CP 1900), Argentina.

[marialuzrizzato@quimica.unlp.edu.ar](mailto:marialuzrizzato@quimica.unlp.edu.ar)

**Introducción.** La espectroscopia Raman intensificada por fenómenos de superficie (SERS), proporciona grandes ventajas frente a técnicas comúnmente empleadas (por ejemplo, cromatografía) para la detección ultrasensible de diferentes sustancias de interés,<sup>1</sup> entre ellas trazas de agroquímicos en frutas y verduras. El tiabendazol (TBZ) es un fungicida empleado para proteger los cultivos de diferentes enfermedades fúngicas.

**Resultados y Conclusiones.** Se han desarrollado y caracterizado nanopartículas (NPs) de plata mediante UV-vis ( $\lambda_{\text{máx}} = 437 \text{ nm}$ ) y STEM ( $\langle \text{diámetro} \rangle = 45,3 \pm 0,9 \text{ nm}$ ) para ser empleadas en la fabricación de plataformas SERS flexibles basadas en NPs inmovilizadas en un gel de agar ( $1 \times 1 \text{ cm}^2 \times 0,5 \text{ cm}$ ) que permiten la detección *in-situ* de residuos de TBZ presentes en cáscaras de frutas y vegetales. Para ello, en primer lugar, se evaluó el desempeño del sustrato frente al TBZ mediante la realización una curva de calibración. Posteriormente, los sustratos se emplearon como "sellos" para extraer el TBZ de cáscaras de manzana, frutilla, tomate cherry, berenjena y morrón (1  $\text{cm}^2$ ) previamente contaminadas. El límite de detección (LD) alcanzado de TBZ extraído de la mayoría de las frutas y vegetales empleados fue de  $50 \text{ ng/cm}^2$ . Los LD alcanzados demuestran que las plataformas SERS flexibles empleadas como "sellos" permiten extraer y detectar TBZ por debajo de los límites máximos de residuo (LMR) permitidos para el TBZ por diferentes organismos de control nacionales e internacionales.



#### Referencias.

- 1) Picone, A.L., Della Védova C. O., Romano R. M., *Vib. Spectrosc.*, **2020**,110, 103136.

**Agradecimientos.** Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, CONICET y UNLP (PIO05CO UNLP-CONICET y UNLP-11/X822) y ANPCyT (PICT 2017-2034) por el apoyo financiero. A Gustavo Pozzi y Matías Calderón por la asistencia en las medidas.

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021

 SIMULACIÓN DE DESPLAZAMIENTO DE ACEITE EN AGUA  
EN UN MEDIO POROSO

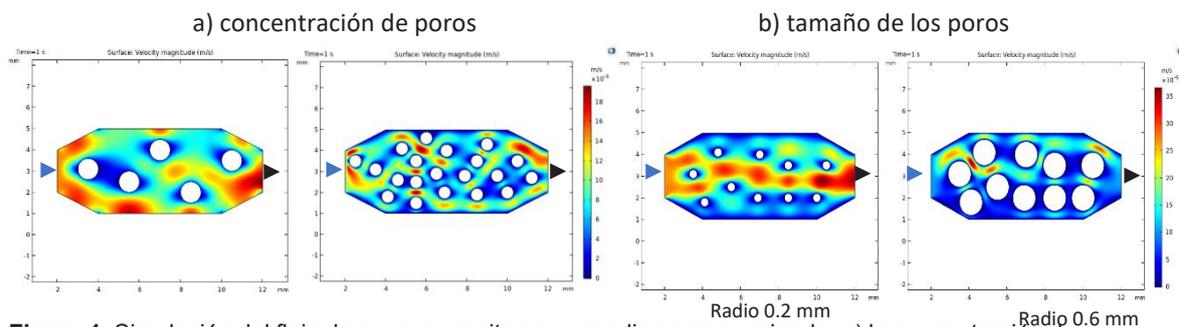
 Rojas Yeraldith<sup>1</sup>, Saleh M, Leila M<sup>1</sup>, Gonzalez, Graciela<sup>1</sup> y Negri Martín<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INQUIMAE/CONICET, Ciudad Universitaria Pabellón 2 C1428EHA Caba

[yeraldith@qi.fcen.uba.ar](mailto:yeraldith@qi.fcen.uba.ar)

**Introducción:** Debido a la reducción de los recursos petroleros ha sido de vital importancia la implementación de métodos de recuperación mejorada de petróleo (EOR). Asimismo, el creciente avance tecnológico ha favorecido el uso de métodos de simulación de procesos EOR. Los métodos de dinámica de fluidos (CFD), como rama de la mecánica de fluidos, resultan adecuados para estudiar y simular procesos EOR. Este trabajo aborda la simulación del desplazamiento de aceite por la inyección de agua en un medio poroso. El modelo utilizado resuelve las ecuaciones de Navier-Stokes y Cahn-Hilliard acoplado al Phase Field method (PFM) y es resuelto por software COMSOL Multiphysics.

**Resultados:** Se analizó el desplazamiento agua/aceite a través de un medio poroso (micromodelo 2D) modificando ciertos parámetros como: tamaño de poros, concentración de poros, propiedades del fluido (movilidad, ángulo de contacto, tensión interfacial) en función del tiempo. La figura 1 muestra un perfil de velocidad de flujo en el medio poroso a un tiempo de 1 s para dos variables distintas (tamaño y concentración de poros) El medio poroso inicialmente solo contiene aceite. A tiempo cero se inyecta agua desde la izquierda a una velocidad de  $1,0 \cdot 10^{-4}$  m/s y se observa cómo es desplazado el aceite. El caudal disminuye a medida que aumenta el número y concentración de poros. Las zonas azules y rojas indican (menor caudal) y las rojas (mayor caudal).



**Figura 1.** Simulación del flujo de agua en aceite en un medio poroso variando: a) la concentración de poros. radio del poro = 0,5 mm y b) tamaño de los poros. El intervalo de velocidad está expresado en colores: azul (menor= 0 m/s) a rojo (mayor=  $35 \times 10^{-5}$  m/s). Las zonas blancas representan los poros. Entrada de agua está indicada con la flecha azul y salida del flujo indicado con la flecha negra.

**Conclusiones:** Se investigó el efecto de la concentración y tamaño de poros en el desplazamiento de aceite por inyección de agua. Este trabajo aún continúa en estudio

**Referencias**

- 1) Jacqmin, D. *J. Comput. Phys.*, **1999**, 155. 96–127.
- 2) Akhlaghi Amiri HA, Hamouda AA. *Int J. Multiph. Flow*, **2013**, 52; 22–34



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Síntesis y empleo de nanopartículas de hierro inmovilizadas en quitosano para remoción de Cr(VI) en agua

Rychluk Ignacio<sup>1</sup>, Montesinos Nahuel<sup>2,3</sup> y Quici Natalia<sup>2,3</sup>.

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

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

<sup>3</sup>Centro Tecnologías Químicas, FRBA-UTN, Medrano 951, 1179, CABA, Argentina.

[danielrychluk@gmail.com](mailto:danielrychluk@gmail.com)

#### Introducción

La inmovilización de nanopartículas de hierro cerivalente (FeNPs) es una vía para facilitar su uso en el tratamiento de contaminantes acuosos en sistemas de flujo continuo, evitando costosos procesos de separación del sólido<sup>1</sup>. En este trabajo, se sintetizaron nanocompuestos (NCs) de FeNPs inmovilizadas en quitosano (QS) que fueran mecánicamente resistentes y preservaran la reactividad de las FeNPs, evaluada por remoción de Cr(VI) en agua.

Los NCs fueron sintetizados por coagulación de una suspensión de FeNPs (NSTAR, Nanoiron s.r.o) con 10% y 40% de NSTAR (m/m en base seca), en 10 g L<sup>-1</sup> de QS en ácido acético 1% v/v bajo burbujeo de N<sub>2</sub>. Se exploró el uso de CMC como dispersante y estabilizante químico, así como el efecto del peso molecular del QS en la reactividad y estabilidad mecánica de los NCs, haciendo uso diferenciado de QS de peso molecular medio (QSM) y alto (QSA). Posteriormente fueron caracterizados por SEM-EDS, DRX y FTIR, y probados en un reactor de recirculación en *batch* de 200 mL con solución 65 µM Cr(VI) y 3,5 g de NCs a pH 3 y 6.

#### Resultados

Se observaron esferas milimétricas con aglomerados micrométricos de FeNPs aleatoriamente distribuidos, con el QS anclado a la superficie de las FeNPs a través de los grupos O-H, C-N y N-H. Por DRX se determinó la fase α-Fe como dominante en los NCs sintetizados a partir de QSM-CMC y QSA.

En cuanto a la remoción de Cr(VI), todos los NCs fueron eficientes, principalmente NSTAR@QSA-40 a pH 6 como se observa en la Figura 1.

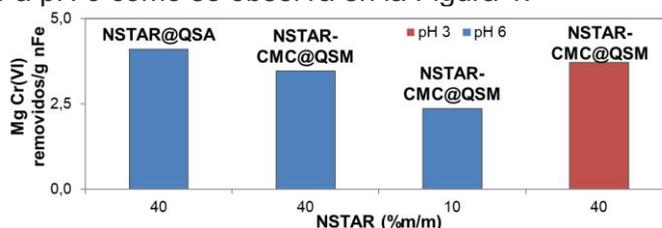


Figura 1. Eficiencias de remoción de Cr(VI) obtenidas con NSTAR@QSA-40, NSTAR-CMC@QSM-40 y NSTAR-CMC@QSM-10 a distintos pHs.

#### Conclusiones

El uso de QSA permitió obtener esferas mecánicamente estables y capaces de preservar la fase α-Fe como mayoritaria sin la necesidad de incorporar CMC, mejorando la capacidad de remoción de Cr(VI).

#### Referencias

- 1) Tesh, S. J. y Scott, T. B. Adv. Mater., Vol. 26, 6056–6068, 2014.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS CONSTITUIDAS POR ELECTROPOLÍMEROS ORGÁNICOS

Solis Claudia<sup>1</sup>, Durantini Javier<sup>1</sup>, Macor Lorena<sup>1</sup>, Heredia Daniel<sup>2</sup>, Gonzalez Lopez Edwin<sup>2</sup>, Durantini Edgardo<sup>2</sup>, Mangione María I.<sup>3</sup>, Rappich Jörg<sup>4</sup>, Dittrich Thomas<sup>4</sup>, Otero Luis<sup>1</sup> y Miguel Gervaldo<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>IITEMA-CONICET Dpto de Química, UNRC (X5804BYA), Río Cuarto, Córdoba, Argentina. <sup>2</sup>IDAS-CONICET Dpto de Química, UNRC (X5804BYA), Río Cuarto, Córdoba, Argentina. <sup>3</sup> IQUIR-CONICET, UNR (S2002LRK) Rosario, Argentina. <sup>4</sup> Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, 5, 12489 Berlin, Germany. csolis@exa.unrc.edu.ar

**Introducción:** Los materiales poliméricos orgánicos que se utilizan en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos poseen como característica en común la capacidad para el transporte de cargas, y en muchos casos una fuerte interacción con la luz. Adicionalmente, los métodos electroquímicos de polimerización tienen la ventaja de permitir la síntesis del material en forma de películas activas sobre electrodos base en un solo paso, con un adecuado control del espesor y la morfología, dos aspectos primordiales para la construcción de dispositivos de alta eficiencia.

En el presente trabajo se propone la formación de heterouniones orgánicas fotoactivas mediante la electrodeposición de fases de polímeros donador-aceptor.

**Resultados:** A partir de sucesivas polimerizaciones electroquímicas sobre un sustrato conductor transparente (ITO) se construyeron fotoelectrodos constituidos por heterouniones orgánicas de multicapas poliméricas. Las películas son generadas a partir de los monómeros de porfirina (porf) y fullereno (C<sub>60</sub>) modificados químicamente con grupos electropolimerizables (carbazol, CBZ) cuyas características ya han sido reportadas [1,2]. Además se empleó un monómero de dicarbazol (DCZ) para generar un polímero transportador de huecos [1]. La configuración de los fotocátodos fue: ITO/DCBZ/porf/C<sub>60</sub> (ver figura 1) y se caracterizaron electroquímica y espectroscópicamente. Las películas formadas son electroactivas y presentan a procesos reversibles de oxidación-reducción.

Se observó una desactivación de la fluorescencia de la porf cuando se depositó sobre la misma el polímero de

C<sub>60</sub>. A partir de los estudios de SPV (*surface photovoltage*) se confirmó la formación de estados de separación de cargas fotoinducidas en la película orgánica. El fotocátodo fue incorporado en una celda electroquímica conteniendo un aceptor de electrones en medio acuoso. Se observó que el sistema es fotoactivo en el rango 300-700 nm, las corrientes son catódicas y los fotopotenciales positivos. Los valores de % IPCE coinciden con los espectros de absorción de las películas, indicando que los polímeros son los responsables de dicho efecto.

#### Referencias

- 1) Heredia, D. A., *Electrochim. Acta*, **2019**, 311, 178-191.
- 2) Durantini, J. E., *Sustainable Energy Fuels* **2020**, 4 (12), 6125-614.

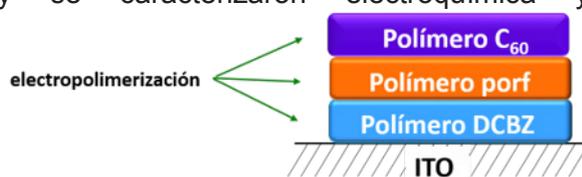


Figura 1



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACION DE RESINAS EXTRAIDAS DE PETROLEOS ARGENTINOS

Toledo A<sup>1</sup>, Rodríguez Pirani L<sup>1</sup>, Bava Y<sup>1</sup>, Gerones M<sup>1</sup>, Erben M.F<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, CC 962, La Plata (CP 1900), Argentina.  
mgerones@quimica.unlp.edu.ar

#### Introducción.

Los asfaltenos han recibido una atención especial en las últimas décadas debido a los múltiples problemas que causan la precipitación y deposición de estos en la industria petrolera. La estructura molecular promedio de asfaltenos argentinos fue recientemente elucidada por nuestro grupo.<sup>1</sup> Varios trabajos internacionales se han dedicado al estudio de los asfaltenos, sin embargo son pocos los estudios tendientes a la determinación de la estructura molecular de las resinas. Operacionalmente, las resinas se definen como la fracción soluble en alcanos como pentano y heptano, pero insolubles en propano líquido. Se presume que las mismas son responsables de mantener separados a los asfaltenos en una suspensión coloidal, sin embargo, resultados más recientes dieron a conocer el modelo de Yen modificado que propone que los agregados de asfaltenos en solución se forman sin necesidad de ser estabilizados por resinas. Por lo tanto, la estructura de las resinas así como el papel que estas cumplen como estabilizantes de los agregados de asfaltenos en solución aún no están claros.

**Resultados y Conclusiones.** Se extrajeron muestras de resinas de tres crudos de origen Argentino, mediante la precipitación con n-heptano empleando el método IP-143 modificado. Debido a que una parte de la fracción de las resinas (resinas tipo I) coprecipitan con los asfaltenos, fue necesario realizar un lavado con un equipo Soxhlet del sólido para separar ambas fracciones. Por otra parte, la fracción que permanece soluble en n-alcanos fue fraccionada en saturados, aromáticos y resinas tipo II usando una modificación de la norma ASTM D-4124. Dichas resinas fueron caracterizadas por análisis elemental, espectroscopia vibracional FTIR y Raman, RMN y Difracción de rayos x. Mediante la comparación de los valores H/C entre asfaltenos y resinas extraídas en n-heptano, se observa que estas últimas presentan el grado de aromaticidad sumamente menor con respecto a los asfaltenos. Las fracciones de resinas analizadas muestran también menores porcentajes de heteroátomos que los asfaltenos. Mediante las técnicas IR, Raman y RMN fue posible determinar parámetros estructurales promedio tales como por ejemplo longitud de las cadenas alifáticas y número de anillos aromáticos fusionados. Asimismo, a partir del análisis de los espectros de Rayos-x se pudo obtener información de la distancia entre planos aromáticos apilados y el diámetro medio del plano de anillos fusionados, entre otros.

**Referencias.** 1) Elucidation of the average molecular structure of Argentinian Asphaltenes. Energy & Fuels, 33, 2950-2960, 2019.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACION DE *ALOE MACULATA* SOBRE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

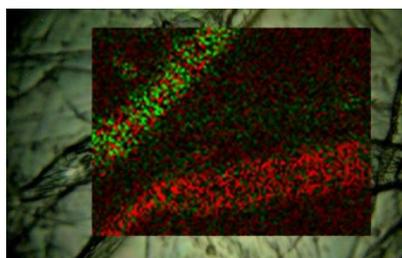
Beverina M<sup>1</sup>, Sanchez-Cortes S<sup>2</sup>, Schabes FI<sup>1</sup>, Zapata-Martínez J<sup>1</sup>, Jaime GS<sup>1</sup>, Arias Cassará ML<sup>1</sup>, Tuttolomondo ME<sup>1</sup>

<sup>1</sup>F.B.Q.F. UNT. Ayacucho 471, Tucumán, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC, Serrano 121, 28006 Madrid, España  
E-mail: nannybeverina@hotmail.com

**Introducción:** El *Aloe maculata* (“maculata” = con manchas) originaria de Sudáfrica, posee forma estrellada con tallo corto y 4 o 5 hojas por nivel, moteadas de blanco, con dientes castaños en el borde y en el extremo superior de la hoja, flores de color anaranjado. El objetivo de este trabajo es caracterizar espectroscópicamente el *A. maculata*. Se recolectaron hojas de la planta de Raco y San Miguel de Tucumán. Se realizaron medidas espectroscópicas (SERS, Raman, UV) del gel extraído y se midió TEM.

**Resultados:** Se procedió a eliminar la aloína de las hojas de *A. Maculata*, luego se extrajo el gel de manera mecánica y posteriormente fue liofilizado. Se han realizado mapas espectroscópicos Raman centrados en las bandas a 1097 (rojo) y 850 cm<sup>-1</sup> (verde). Se realizaron medidas de SERS para lo cual se usó una forma muy efectiva y simple de producir coloides de plata para la dispersión Raman con superficie mejorada (SERS)<sup>1</sup>. Los espectros UV de AgNPs presentan un máximo de absorción a 420 nm,



mientras que los *A. maculata*-AgNPs tienen un máximo de absorción a 406 nm. Las medidas de TEM se realizaron en el laboratorio CIME-CONICET Tucumán.

**Conclusiones:** En las mediciones Raman se observaron dos tipos de espectros, uno en donde la banda 1097 cm<sup>-1</sup> es predominante y otro en el que lo es la banda a 850 cm<sup>-1</sup>. Estos espectros están localizados en fibras diferentes. Además, en el espectro Raman de *A. maculata* se observan dos bandas de menor intensidad a las reportadas anteriormente, a 1745 y 1730 cm<sup>-1</sup> que son debidas al modo de estiramiento carbonilo y que se pueden asignar a la presencia de aminoácidos como la cisteína o sus derivados. Mientras que en espectro SERS estas bandas se encuentran ausentes, esto indica que el carboxilato está químicamente unido a la plata, siendo desprotonado por la superficie de nano partículas, donde ahora se observan bandas a 1373 cm<sup>-1</sup> del modo de estiramiento simétrico del grupo COO<sup>-</sup>. Se puede observar en espectro SERS una banda importante y ancha a 1628 cm<sup>-1</sup> que se puede atribuir al modo de estiramiento del grupo C=O de los polisacáridos. Esta banda no se observa en el Raman del sólido. Las bandas observadas en el Raman a 1097 y 850 cm<sup>-1</sup>, se desplazan en los espectros SERS a 1091 y 853 cm<sup>-1</sup> sin que cambien su intensidad. Los cambios observados en las bandas anteriores en los espectros SERS revelan la interacción de grupos determinados con las nanopartículas de plata.

#### Referencias

- 1) E. López-Tobar, B. Hernández, M. Ghomi, S. Sanchez-Cortes, J. Phys. Chem. C, **2013**; *117*, 1531



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS COMO AGENTES FUSOGÉNICOS

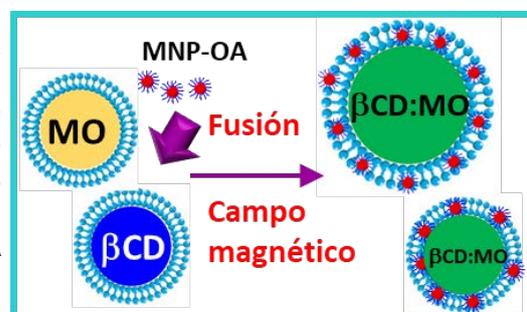
Villanueva, Martín E., Pineda, Juan Cruz y Vico, Raquel V.

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET).  
raquel.vico@unc.edu.ar

La fusión controlada de vesículas constituye un factor clave para el diseño de nuevas aplicaciones bioquímicas y biotecnológicas. El desarrollo de nanomateriales que sean fáciles de obtener y manipular, y tengan la propiedad de promover la fusión controlada resulta de gran interés.

En nuestro laboratorio hemos desarrollado nanopartículas magnéticas estabilizadas con ácido oleico (MNP-OA) capaces de promover la fusión controlada de liposomas unilamelares (LUVs).<sup>1</sup> La fusión de los liposomas, mediada por las MNP-OA en dispersión coloidal, se estudió por diferentes metodologías tales como DLS, TEM, microscopía confocal y ensayos de mezclado del contenido interno de las vesículas. Para evaluar el mezclado del contenido interno de diferentes poblaciones de liposomas se abordaron distintas estrategias. Se evaluó la formación del complejo fluorescente entre  $Tb^{3+}$  y DPA (ácido dipicolínico) que representa un ensayo clásico para el estudio de fusión de vesículas. Otra estrategia para evidenciar el mezclado del contenido interno involucró la preparación de una población de LUVs conteniendo  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD) y otra conteniendo naranja de metilo (MO), como modelo de pro-droga; se evaluó la formación del complejo de inclusión  $\beta$ -CD:MO mediante dicroísmo circular (CD), dado que sólo el complejo genera una señal dicroica. El sistema  $\beta$ -CD:MO se seleccionó dado el interés actual en tecnologías de activación de pro-drogas mediante la formación controlada de complejos de inclusión.<sup>2</sup> El cambio en la permeabilidad de la bicapa lipídica, durante el proceso de fusión se evaluó midiendo la liberación de carboxifluoresceína desde las LUVs hacia el medio y se evaluó el efecto de la aplicación de un campo magnético de baja intensidad (0,45 mT) sobre el proceso de fusión.

En conclusión, el presente estudio demuestra que las MNP-OA constituyen un material de alto valor biotecnológico, siendo capaces de inducir y modular procesos de fusión de bicapas lipídicas. Adicionalmente, los ensayos realizados con un modelo de activación de pro-droga, demostraron que las MNP-OA poseen un gran potencial para su empleo en sistemas biotecnológicos aplicados.



#### Referencias

- 1) Villanueva, M.E.; Giudice, F.; Ambroggio, E.A.; Vico, R.V. *Langmuir* **2021**, 37, 5, 1861-1873.
- 2) Yao, Q.; Lin, F.; Fan, X.; Wang, Y.; et all. *Nat. Commun.* **2018**, 9 (1), 5032.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### HIDRODESOXIGENACIÓN DE FURFURAL CON CATALIZADORES DE FE/SÍLICES MESOPOROSAS PARA LA OBTENCIÓN DE ADITIVO COMBUSTIBLE DE ALTO OCTANAJE A PARTIR DE BIOMASA

Zanuttini María Soledad, Neyertz Claudia, Robledo Facundo y Querini Carlos.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) - CONICET - UNL,  
Colectora Ruta Nac. N 168 km 0, (3000) Santa Fe, Argentina.  
szanuttini@fiq.unl.edu.ar

**Introducción:** El furfural (F) es un compuesto obtenido de biomasa que se puede convertir por hidrodesoxigenación catalítica (HDO) en 2-metilfurano (2-MF), potencial aditivo de naftas por su alto número de octanos. En este trabajo se estudia el efecto del soporte en catalizadores Fe/SiO<sub>2</sub> evaluados en la reacción de HDO, comparando sílices mesoporosas obtenidas por sol-gel con una sílice comercial *large pore* (Alfa Aesar). El Fe cataliza la hidrogenación del C=O del F y la baja acidez del soporte genera la eliminación del oxígeno.

**Experimental:** Las sílices se prepararon con gF127/g urea=0,88 y 8 g TEOS disuelto en ácido acético 0,01M con temperaturas iniciales de 40 a 80°C durante 24 a 96 h y de 120°C por 6 h, y posterior calcinación a 550°C. Las muestras con 15%Fe se prepararon con solución de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O por impregnación húmeda y se caracterizaron por FRX, DRX, área BET, TPD de piridina y TPO. La reacción se estudió en un reactor continuo en fase gas a 300°C a Patm con relación molar H<sub>2</sub>/F de 609, previa reducción *insitu* a 500°C (1 h). Los productos se analizaron por GC-FID.

**Resultados:** La Figura 1 muestra que los valores de acidez, área y, diámetro de poro (Dp) afectan los resultados catalíticos. Los resultados de DRX indican la presencia de Fe<sup>0</sup> junto a γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (difíciles de distinguir). Por Scherrer, se determinó una disminución del tamaño de partícula de Fe que generaría una mayor interacción con el soporte y una menor capacidad reactiva. En todas las muestras, la conversión (X) cae debido a la formación de coque. La muestra FeSC (con sílice comercial) presenta una X<sub>inicial</sub> de 76% que cae a los 200 min pero mantiene una elevada selectividad. De las muestras con sílices sintetizadas, FeS.40°C.20h presenta las mejores X(%) y S(%) con alta acidez y un tamaño de partícula elevado. Sin embargo, no se lograron mejorar las

Muestra	Área <sub>BET</sub> SiO <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>p</sub> SiO <sub>2</sub> (nm)	Acidez catalizador (mmolesPy.g <sup>-1</sup> )	Tamaño partícula Fe (nm)	X <sub>inicial</sub> (%)	X <sub>200min</sub> (%)	S <sub>200min</sub> (%)	propiedades de la sílice comercial en forma simultánea (dp poro y mayor acidez)
FeSC	359	16	0,08	21,6	76	6	83	
FeS.80°C.24h	203	7,8	0,06	7,8	86	5	58	
FeS.60°C.48h	279	12,8	0,16	9,9	100	10	83	
FeS.40°C.96h	409	10,3	0,09	16,2	56	13	83	
FeS 40°C 20h	229	15,3	0,63	15,5	97	12	85	

FeS.XY: siendo X temperatura inicial y Y tiempo inicial de síntesis SiO<sub>2</sub>

**Conclusiones:** Los resultados demuestran que en la reacción no sólo influye el área superficial, sino también un elevado Dp y un tamaño de partícula de Fe no muy bajo.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### RECUPERACIÓN DE LITIO DE SALMUERAS RICAS MEDIANTE ELECTRÓLISIS DE MEMBRANA

Zeballos Nadia<sup>1</sup>, Torres Walter<sup>2</sup> y Flexer Victoria<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Dpto. de Producción Sustentable, Av. Martijena S/N, Palpalá 4612, Argentina.

<sup>2</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy -CIDMEJu (CONICET-Universidad Nacional de Jujuy), Av. Martijena S/N, Palpalá 4612, Argentina.  
nzeballos@inti.gob.ar

Más de la mitad de la producción mundial de sales de litio se extrae de las salmueras; una práctica que evapora en promedio medio millón de litros de agua por tonelada de carbonato de litio en regiones altamente desérticas con intensa radiación solar y escasez de agua dulce. Hoy en día, las salmueras que contienen iones litio se bombean en grandes pozas donde las impurezas o subproductos precipitan por evaporación solar, el viento y los aditivos químicos hasta una concentración final de 6000 ppm de Li<sup>+</sup>.

En este trabajo proponemos un nuevo método basado en la electrólisis de salmueras ricas en litio a través de membranas para cristalizar Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

La salmuera, previamente empobrecida de cationes divalentes, se introduce en el compartimento central de un reactor electroquímico de tres compartimentos. Este compartimento está separado del anolito y del catolito por una membrana de intercambio aniónico y catiónico. Cuando se aplica una corriente constante, los aniones y cationes migran selectivamente a los compartimentos anódico y catódico, respectivamente. La electroreducción de agua aumenta el pH del catolito, que se recircula en un cristizador donde se burbujea CO<sub>2</sub> y se convierte en carbonato, precipitando así el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con pocas impurezas, el cual podría purificarse por redisolución en caliente. Inicialmente, los iones de K<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup> migran más rápido que los iones de litio, y es necesario eliminar estos iones para poder precipitar el carbonato de litio. La concentración de estos iones fue seguida por espectrofotometría de absorción atómica y los productos sólidos se analizaron con esta técnica. Se determinó que la migración iónica de cationes a través del CEM disminuye en el orden K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup>. Además, no se requiere la adición de productos químicos (carbonato de sodio) para la producción de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Se puede lograr una alta pureza del sólido mediante la remoción posterior de Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, con una redisolución en caliente y como subproducto se obtiene agua de baja salinidad.

En conclusión, se comprobó que la electrólisis a través de membrana es efectiva para la obtención de litio a partir de salmueras previamente tratadas.

#### Referencias

- 1) Flexer, V, *Sci. Total Environ*, **2018**, 639, 1188-1204.
- 2) Torres, W, *J. Membr. Sci.* **2020**, 615, 118416.
- 3) Díaz Nieto, C, *Water Res*, **2019**, 154, 117-124..



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EMISION EXCITONICA ULTRAVIOLETA OPTIMIZADA EN NANOHILOS DE ZnO PARA EL DESARROLLO DE SENSORES DE LUZ UV

Zelaya, María Priscila<sup>1</sup>; Di Donato, Andrés<sup>2</sup>; Bonaparte, Juan<sup>2</sup>; Steren, Laura<sup>3</sup>; Comedi, David<sup>1</sup> y Tirado, Monica<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>NanoProject, INFNOA, FACET, UNT-CONICET, Av. Independencia 1800, S.M. de Tucumán, Tucumán.

<sup>2</sup>DEPARTAMENTO DE MICRO Y NANO TECNOLOGIA, Centro Atómico Constituyentes (CAC-CNEA)

<sup>3</sup>INSTITUTO DE NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA, Centro Atómico Constituyentes (CAC-CNEA), Av. Gral. Paz 1499, San Martín (CP 1650), Prov. de Buenos Aires, Argentina.

pzelaya@herrera.unt.edu.ar

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor de tipo n, el cual tiene una energía de banda prohibida directa de 3.37 eV, alta energía de enlace excitónica de 60 meV, alta movilidad de electrones, baja toxicidad y una excelente compatibilidad con el medio ambiente. Estas propiedades hacen del ZnO un gran candidato para aplicaciones en electrónica y optoelectrónica (LED, láser, sensor UV y otras).

En la búsqueda de optimizar la emisión UV en nanoestructuras de ZnO, es necesario controlar sus defectos superficiales que inhiben la recombinación excitónica. Para solucionar este inconveniente y buscando mejorar la emisión UV, así como también disminuir la emisión en el visible en nanoestructuras de ZnO, es habitual la implementación de diferentes tratamientos post-síntesis en las muestras.

En este trabajo se presenta la fabricación de una juntura p-n basada en nanohilos (NHs) de ZnO tipo n crecidos mediante método hidrotermal sobre sustratos de Si tipo p, con posterior irradiación con plasma de Argón a diferentes tiempos.

Se efectuaron medidas de espectroscopia de fotoluminiscencia (FL) a temperatura y presión ambiente tanto en las muestras sin ataque con plasma, como en las muestras expuestas a distintos tiempos de ataque. La caracterización morfológica de los NHs se hizo mediante microscopia electrónica de barrido (SEM).

En los espectros de FL se pudo apreciar un aumento en las emisiones excitónicas UV y simultáneamente una disminución en la emisión en el visible, obteniéndose una relación máxima  $I[UV]/I[Vis] \approx 1568$  y una relación mínima de  $I[UV]/I[Vis] \approx 695$ . En los casos óptimos, las emisiones en el visible son incluso apenas perceptibles.

Las imágenes SEM develan que los cambios de morfología y dimensiones en las muestras varían según el tiempo de ataque. Se observó también la aparición de nanopartículas (NP) de morfología irregular ubicadas en la superficie de los NHs, lo que podría deberse a un mecanismo de re-depósito del ZnO en el proceso de ataque. Esto podría producir la remoción de vacancias de oxígeno u otros defectos de las paredes de los NHs de ZnO, y por lo tanto, eliminar así canales de recombinación que compiten con las recombinaciones excitónicas, lo que podría explicar la optimización observada en los espectros de FL.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN Y LIBERACIÓN DE CIPROFLOXACINA EN SISTEMAS FÁRMACO-ARCILLA.

Zerpa Georgina<sup>1</sup>, Bermúdez José<sup>1,2</sup> Gonzo Elio<sup>1</sup> y Mercado Adela<sup>2,3</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI CONICET), Av. Bolivia 5150, Salta Argentina CP 4400, <sup>2</sup>Consejo de Investigación Universidad Nacional de Salta, Universidad Nacional de Salta Av. Bolivia 5150, Salta Argentina. <sup>3</sup>Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Salta Argentina. gzerpa@exa.unsa.edu.ar

Las arcillas, compuestas principalmente por el mineral montmorillonita, presentan interesantes propiedades para ser utilizadas como portadores en los sistemas de administración de fármacos. El objetivo de este trabajo fue caracterizar una arcilla natural de origen nacional denominada BQ y su fracción purificada (BQp) para ser utilizadas como potenciales sistemas portadores de fármacos. Se utilizó Ciprofloxacina (CIP) como fármaco modelo, un antibiótico fluoroquinolónico de amplio espectro. Los sistemas obtenidos fueron caracterizados estructuralmente por Espectroscopia FT-IR, Calorimetría de Barrido (DSC) y Difracción de Rayos X (DRX). También se realizaron estudios *in vitro* de liberación de fármaco en condiciones gástricas simuladas (solución de HCl 0.1N) a una temperatura de 37°C La cantidad adsorbida de CIP fue cuantificada por espectroscopia UV-Visible. Los resultados de los espectros IR de las plataformas desarrolladas indicaron la aparición de nuevos picos asociados a la estructura del fármaco. Mediante DSC no se observaron cambios estructurales significativos del fármaco en los sistemas evaluados en el rango de temperatura de estudio. Los difractogramas DRX realizados indicaron desplazamiento de los picos y un aumento del espaciado basal (d001) en ambos casos. Los datos obtenidos de los ensayos de liberación de CIP se ajustaron a un modelo matemático denominado Peppas-Sahlin que considera los fenómenos de relajación y difusión. Este análisis reveló que la liberación de CIP se incrementa un 50% en las BQp respecto a las BQ. Los resultados obtenidos nos permiten asumir que la CIP se encuentra estabilizada y en interacción con la estructura esmectítica de la arcilla. Estos resultados promisorios nos motivan a continuar con los estudios de liberación del fármaco en otros medios fisiológicos simulados.

#### Referencias

- 1) Siepmann J, Peppas NA. Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). *Adv Drug Deliv Rev* **2012**, 64, 163–174..

A photograph of a park in autumn. The trees have bright yellow leaves, and the ground is covered in fallen yellow leaves. A wooden bench is visible in the foreground. The background shows a large tree and a classical-style building in the distance.

# FISICOQUÍMICA DE NANOPÁRTÍCULAS

COLOIDES, NANOESTRUCTURAS,  
AUTOENSAMBLADO



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA A PARTIR DE EXTRACTO DE YERBA MATE (*Ilex Paraguariensis*)

Griselda P. Scipioni<sup>1</sup>, Nicolás A. Tatare<sup>1</sup>, David L. Brusilovsky<sup>2</sup>.

1. *Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Posadas – Misiones – Argentina.*
2. *Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Instituto de Materiales de Misiones, CONICET – UNaM, Posadas – Misiones – Argentina, dbrusilovsky@fceqyn.unam.edu.ar*

#### Introducción

Las nanopartículas de plata (AgNPs) pueden ser sintetizadas por métodos tradicionales o de síntesis verde. Estos últimos se basan en la biosíntesis reductiva mediante extractos vegetales acuosos y una sal de plata (1-5).

En el presente trabajo se utilizó un extracto de yerba mate como agente reductor para lograr la síntesis de AgNPs en forma sencilla, económica, con baja toxicidad y mínima contaminación para el medio ambiente, representando un uso alternativo para este cultivo regional, con potenciales aplicaciones en el área de la salud.

#### Resultados

Utilizando un extracto vegetal de Yerba Mate 5% w/w, la síntesis de nanopartículas de plata fue monitoreada por medio de espectroscopía UV-VIS (6). La síntesis se realizó teniendo como variables la temperatura de reacción (5°C, 25°C, 50°C) y la concentración del AgNO<sub>3</sub> (1mM y 2mM). El rango promedio de tamaño de las AgNPs obtenido de imágenes TEM, varió de 13 a 22 nm dependiendo principalmente de la temperatura.

#### Conclusiones

La concentración inicial de iones de plata no presentó influencia significativa sobre el tamaño de las nanopartículas sintetizadas; en todos los ensayos el diámetro de las AgNPs sintetizadas fue variable, comprendiendo valores aproximados entre 7 nm y 48 nm.

Al comparar las distintas condiciones de síntesis, se concluye que los ensayos realizados a una de temperatura de 4°C, son los más adecuados teniendo en cuenta la forma, tamaño y aglomeración de las AgNPs sintetizadas. Se observó además que las AgNPs sintetizadas con una concentración de AgNO<sub>3</sub> 2 mM fueron las que tuvieron una mayor uniformidad de tamaños

#### Referencias

1. Wong K., Liu X., *Med Chem Commun.*, **2010**, 1, 125 - 131.
2. Park, Y., *Toxicol.*, **2014**, 30, 169 - 178.
3. Dipankar C, Murugan S., *Colloids Surf B.*, **2012**, 98, 112 - 119.
4. Prathna TC, Chandrasekaran N, Raichur AM, Mukherje A., *Colloids Surf A, Physicochem Eng Aspects*, **2011**, 37, 212 - 216.
5. Iravani S, Korbekandi H, Mirmohammadi SV, Zolfaghari B., *Res Pharm Sci*, **2014**, 6, 385 - 406.
6. Desai R., Mankad V., Gupta S.K., and Jha P.K., *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **2012**, 4 (1), 30.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE MONOCAPAS AUTO-ENSAMBLADAS DE L-CISTEÍNA SOBRE SUPERFICIE MONOCRISTALINA DE Au(100) MEDIANTE MICROSCOPIA TÚNEL DE BARRIDO y MÉTODOS AB-INITIO

Vanina G. Franco<sup>1,2</sup>, Sindy J. Rodríguez-Sotelo<sup>1,3</sup>, Gustavo Ruano-Sandoval<sup>4</sup>,  
Florescia C. Calaza<sup>5</sup>, Mario C.G. Passeggi (h)<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física del Litoral (CONICET-UNL) Santa Fe

<sup>2</sup> Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas (UNL) Santa Fe

<sup>3</sup> Facultad de Ingeniería Química (UNL) Santa Fe

<sup>4</sup> Centro Atómico Bariloche (CNEA) Bariloche

<sup>5</sup> Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Qca (CONICET-UNL) Santa Fe

[vanina.franco@ifis.santafe-conicet.gov.ar](mailto:vanina.franco@ifis.santafe-conicet.gov.ar)

**Introducción** La funcionalización de superficies metálicas mediante moléculas biológicas, presenta un número creciente de aplicaciones en diversos campos. Para ello, es fundamental la comprensión de las propiedades químicas y físicas de la interface orgánica/inorgánica y del proceso de formación de monocapas auto-ensambladas (SAM's) de aminoácidos. El aminoácido L-cisteína (Cys), merece un interés particular como enlazante de macromoléculas y como sensor químico. En este trabajo se realiza un estudio teórico y experimental de la formación de SAM's de moléculas de Cys sobre superficies monocristalinas de Au(100), con el fin de esclarecer los mecanismos de adsorción molecular. La adsorción de moléculas se realiza por inmersión del sustrato (*"dipping"*) en soluciones metanólicas de Cys a diferentes cubrimientos y se caracteriza mediante microscopía túnel de barrido (STM) en aire y a temperatura ambiente. Adicionalmente, con cálculos ab-initio mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) se estudia la interacción sustrato-adsorbato en tres sistemas: (i) Cys sobre Au(100), (ii) dímeros de Cys sobre Au(100) y (iii) metanol sobre Au(100), para determinar las configuraciones de equilibrio, energías y distancias de adsorción, densidades de estado y transferencia de carga entre el sustrato y la molécula.

**Resultados** Mediante microscopía túnel de barrido se examinó la estructura molecular, el orden y la reconstrucción que induce el proceso de quimisorción y/o fisisorción de estas moléculas en el sustrato. Los cálculos llevados a cabo, mostraron que los procesos de fisisorción de Cys sobre Au(100) están dirigidos principalmente por la interacción entre el grupo tiol y el oro. La configuración más estable y la diferencia de densidad de carga inducida por la interacción, para este sistema, indican que el aminoácido se encuentra en su forma zwitteriónica.

**Conclusiones** La resolución molecular revela un patrón en forma de bandas rectangulares de moléculas de Cys, adsorbidas como multicapas sobre el Au(100), en concordancia con Engelbrekt y col. [1]. Además, se determinó que el grupo funcional amino se aleja de la superficie de oro con una densidad de carga positiva, dejando expuesto el grupo carboxilo con una densidad de carga negativa; lo cual explicaría la composición química de las SAM's.

#### Referencias

- 1) Engelbrekt, C., *Nanoscale*, **2019**, 11, 17235-17251



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CONSTRUCCION Y CARACTERIZACION DE MULTICAPAS AUTOENSAMBLADAS DE POLIMERO DE TIMINA Y NANOPARTICULAS DE ORO

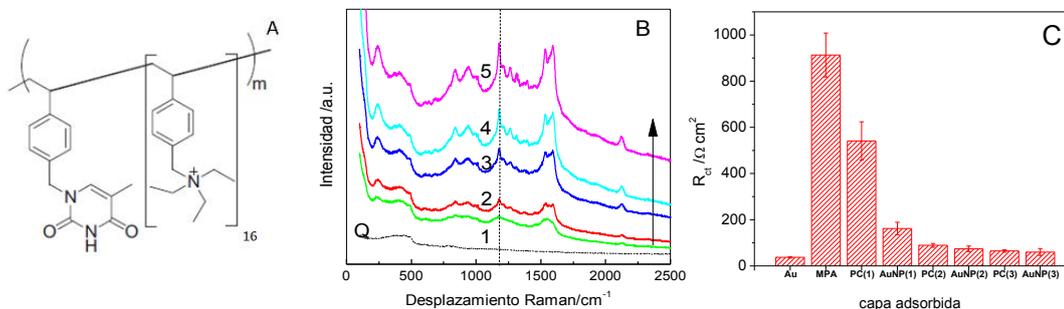
Gulotta Florencia A.<sup>1</sup>, Paz Zanini Verónica<sup>1</sup>, López Beatriz<sup>1</sup>, Linárez Pérez Omar<sup>2</sup>  
Ferreira Nancy F.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> INBIONATEC-Facultad de Agronomía y Agroindustrias UNSE.

<sup>2</sup> INFIQC, Dpto. de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas-UNC.

e-mail: florgulotta@gmail.com

Las nanopartículas de oro (AuNPs) poseen interesantes propiedades ópticas y eléctricas que promueven su uso en construcción de estructuras supramoleculares para aplicaciones analíticas [1]. En este trabajo construimos multicapas autoensambladas por adsorción electrostática de AuNPs estabilizadas con citrato y un polication de timina. El polímero se obtuvo por copolimerización aleatoria de los monómeros 4-vinilbenciltimina (VBT) y 4-vinilbenciltrietilamonio (VBA), en relación molar 1:16 para obtener [(VBT)<sub>1</sub>(VBA)<sub>16</sub>]<sup>16+</sup> (figura A). Mediante AFM se demostró que las AuNPs se distribuyen de forma aislada, como dímeros, trímeros, tetrámeros, o agregados más grandes. Por espectroscopia de absorción UV-visible, resonancia de plasmón superficial, espectroscopia Raman (figura B), se evidenció el acoplamiento electromagnético entre AuNPs. Por espectroscopia de impedancia electroquímica se comprobó que la resistencia a la transferencia de carga del par redox [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3/4+</sup> disminuye progresivamente al incrementar el número de capas de polication/AuNPs (fig. C), indicando que las AuNPs actúan como intermediarios de la conducción electrónica a través de la multicapa gracias a su elevado cubrimiento superficial de las AuNPs y su distribución en la estructura. Las propiedades observadas indican que esta multicapa representa una plataforma muy interesante para el desarrollo de (bio) sensores basados en detección óptica o electroquímica.



**Figuras A)** Estructura del polication [(VBT)<sub>1</sub>(VBA)<sub>16</sub>]<sup>16+</sup>. **B)** Espectros Raman de las capas polication/AuNPs 1 a 5. **C)** Variación de R<sub>ct</sub> con el número de capas adsorbidas.

#### Referencias

[1] Gulotta F. A, Paz Zanini V. I., López de Mishima B., Linarez Perez O. E., Ferreira N. F\* *J. Electronanal. Chem.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114895>.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS DE UN NANOMATERIAL MAGNÉTICO DE PLATA PARA APLICACIONES AMBIENTALES

Morales Ma. Gisela<sup>1</sup>, Escalada Juan Pablo<sup>2</sup>, Soto González Fabián<sup>2</sup>, Mártire Daniel<sup>3</sup> y Pajares Adriana<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Departamento Ingeniería Química, FI, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, 9000 Comodoro Rivadavia, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Tecnología Aplicada, UARG, Universidad Nacional de la Patagonia Austral-UNPA, 9400 Río Gallegos, Argentina.

<sup>3</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, CONICET-FCE UNLP), 1900 La Plata, Argentina

[moralesmariagisela@yahoo.com.ar](mailto:moralesmariagisela@yahoo.com.ar)

Dentro de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) la fotocatalisis con semiconductores de óxido metálico es un área que permite aprovechar la luz solar natural y simulada para la degradación de diversos tipos de contaminantes. Se han explorado numerosos fotocatalizadores inorgánicos para la degradación de contaminantes en agua a base de metales. Sin embargo, la mayoría de ellos son moderadamente activos sólo en la región ultravioleta, en su mayoría son térmica y químicamente inestables y difíciles de recuperar.

Una estrategia conveniente para la eliminación rápida y eficiente de los fotocatalizadores de un gran volumen de agua residual consiste en la síntesis de fotocatalizadores reutilizables magnéticamente. En este contexto, se trabajó en la síntesis de un nuevo nanomaterial de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y plata (Ag), el cual fue obtenido en dos etapas; en primer lugar se sintetizó la nanopartícula (NPs) de magnetita para luego adsorber plata sobre ésta<sup>1</sup>. Se realizó una caracterización del nanomaterial utilizando técnicas como espectroscopía de absorción IR (FTIR-ATR), espectroscopía UV-visible de las suspensiones de los nanomateriales y del material sólido, microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector EDS y espectrofotómetro de absorción atómica. Luego se evaluó la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) por irradiación del nanomaterial, y por último, se realizó el estudio de su capacidad fotocatalítica en la fotodegradación oxigenada del alcohol furfúrico<sup>2</sup>.

El proceso de síntesis fue satisfactorio obteniendo las nanopartículas deseadas con sus propiedades magnéticas características. Además, las NPs mostraron absorción en el rango visible y la generación, gracias a esto, de ROS que pueden degradar contaminantes ambientales o industriales en solución.

#### Referencias

- 1) Ghaseminezhad, S. M.; Shojaosadati, S. A. *Carbohydrate Polymers*, **2016**, 144, 454–463.
- 2) Claire, R. J. *Photochem. Photobiol. E. A: Chem.*, **1990**, 55, 127-134

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021

**NANOCAPAS DE FOSFATO DE CALCIO AMORFO CON POTENCIAL PARA EL  
TRANSPORTE Y ENTREGA DE FÁRMACOS EN SUPERFICIES ÓSEAS**

 D.J. Pérez<sup>1\*</sup>, M.L. Dell'Arciprete<sup>1</sup>, M.L. Dittler<sup>1</sup>, A. Miñán<sup>1</sup>, M.C. González<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INIFTA-CONICET-UNLP, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

\*dperez@inifta.unlp.edu.ar

Uno de los principales desafíos asociados con la administración de fármacos es la localización en el sitio objetivo y la reducción de los efectos adversos sobre la salud. En este trabajo se desarrollaron vehículos para la entrega controlada formados por liposomas (Li) de 1,2-dioleil-sn-glicero-3-fosfato (DOPA), recubiertos con fosfato de calcio amorfo (CaP) por el método de coprecipitación de sales<sup>1</sup>; el CaP es similar en composición y compatible con la hidroxiapatita (Ap), que es el mayor constituyente inorgánico del hueso.

Los vehículos recubiertos, llamados CaPLi se caracterizaron mediante microscopías TEM, SEM, AFM y HR-STEM (**Fig. 1**). Su movilidad electroforética ( $-2.7 \pm 0.2 \mu\text{cm/Vs}$ ), evidenció la estabilidad a pH neutro<sup>2</sup>. Se confirmó la capacidad de encapsular el antibiótico levofloxacin (Lx) y se estudió la liberación de carga de CaPLiLx en los buffers PBS y acetato y en fluido fisiológico simulado (SBF), siguiendo la concentración de Lx por fluorescencia. Se evidenció una liberación más rápida en SBF, donde hay presentes iones divalentes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y se propuso que los mismos pueden complejar la superficie de la nanocapa de CaP, favoreciendo la liberación del fármaco<sup>3</sup>. La interacción con superficies enriquecidas en calcio se evaluó depositando CaPLi sobre biovidrio, sin modificar (Bv) y modificado (Bv-Ap) con nanopartículas de Ap (**Fig. 2**), lo cual mostró que se acumulan preferentemente sobre éstas últimas. Por último, su potencial bactericida se demostró estudiando curvas de muerte de *S. aureus*, resultando tiempos similares para CaPLiLx y Lx en solución.

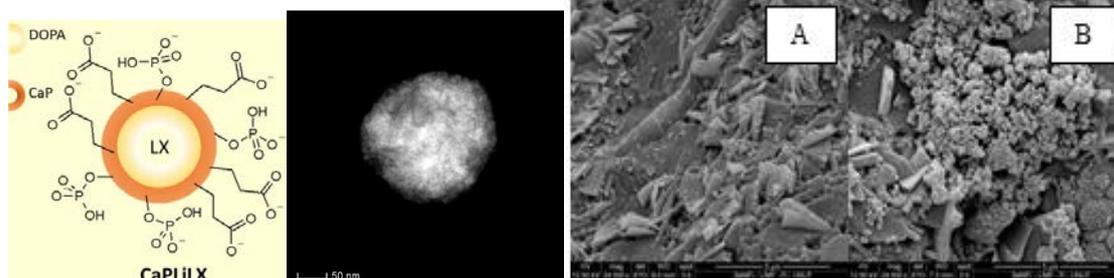


Fig. 1. Esquema y HR-STEM de CaPLiLx.

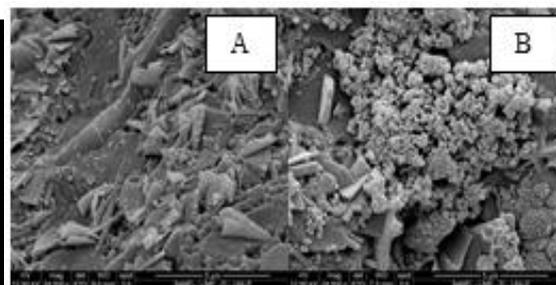


Fig 2. SEM de CaPLiLx interactuando con Bv (A) y Bv-Ap (B).

Las nanopartículas sintetizadas pueden encapsular antibióticos y colorantes, son estables, afines a las superficies ricas en Ap y capaces de liberar su contenido en solución fisiológica, características que demuestran su potencial como vehículo que transporte y entregue fármacos en el tejido óseo.

**Referencias**

- 1) Rivero, I. et al. Col. Sur. B Bioint, 142, 214-22, 2016
- 2) Batalla, J. Lat. Am. J. Phys. Educ.8, 4319-16, 2014
- 3) Q. Xu et al. Biomaterials, 28, 2687-2694, 2007



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOESTRUCTURAS AUTOENSAMBLABLES ADN-MINOCICLINA PARA TERAPIA ANTINEOPLÁSICA

Alarcón Liliana P<sup>1</sup>, Luciani Carolina<sup>1</sup>, Gutierrez Silvina<sup>2</sup>, Manzo Rubén H<sup>1</sup> y Olivera María E<sup>1</sup>.

1-Unidad de Investigación y Desarrollo en Tecnología Farmacéutica, UNITEFA-CONICET y Dpto. de Ciencias Farmacéuticas, FCQ, UNC, Córdoba, Argentina.

2. Instituto de Investigaciones en Ciencias de la Salud (INICSA-CONICET), Facultad de Ciencias Médicas, UNC, Córdoba, Argentina.

[liliana.alarcon@unc.edu.ar](mailto:liliana.alarcon@unc.edu.ar), [eugenia.olivera@unc.edu.ar](mailto:eugenia.olivera@unc.edu.ar)

**Introducción:** El reposicionamiento de fármacos para nuevas aplicaciones terapéuticas, ha dado lugar a alternativas para la terapia antineoplásica. Se ha reportado el efecto de Minociclina (Mi) como supresor del crecimiento de diferentes tumores<sup>1</sup>. La nanotecnología permite el direccionamiento pasivo y acumulación de fármacos en tumores (efecto EPR). Se propone el desarrollo y caracterización de un sistema nanométrico de entrega controlada de Mi utilizado como portador ADN-Na de esperma de salmón<sup>2</sup>, obtenido por su interposición en medio acuoso en relaciones de carga positiva/ negativa (n/p) de 0 a 0.5, según la estequiometría de la reacción. El diámetro hidrodinámico (DH), la polidispersidad, la carga superficial y morfología de los sistemas ADN-Mi se estudió mediante DLS, potencial zeta ( $\zeta$ ) y TEM. La reversibilidad de la interacción se evaluó por dicroísmo circular inducido (DCI) y diálisis exhaustiva; y la velocidad y cinética de liberación mediante celdas de Franz. **Resultados:** Los sistemas ADN-Mi obtenidos son nanoestructuras autoensambladas esféricas (Fig 1) y su DH disminuye con el agregado de Mi, obteniéndose tamaños de  $2166 \pm 181,5$  nm y una polidispersidad de  $0,451 \pm 0,304$  para n/p= 0 y  $81,21 \pm 1,95$  nm y  $0,24 \pm 0,10$  para n/p= 0,5, consistente con lo observado por TEM (fig 1). El  $\zeta$  disminuyó de -45,5 a -40,9 mV a n/p= 0,5 sugiriendo una interacción electrostática. El DCI (Fig 2) reveló que el acomplejamiento con Mi modifica la estructura secundaria del ADN-Na, sugiriendo su intercalación por el sistema planar aromático. En concordancia, la reversibilidad de la interacción fue solo parcial. La liberación se ajustó a una cinética controlada por difusión, con una velocidad inversamente proporcional a la carga de Mi (9,75; 1,63 y 0,59 (%).h<sup>-1/2</sup> para Mi libre y ADN-Mi n/p=0,3 y 0,5, respectivamente) (Fig 3). **Conclusiones:** Las nanopartículas ADN-Mi presentan interacciones iónicas y de intercalación y la carga de Mi permitiría regular el tamaño y polidispersidad. ADN-Mi puede obtenerse con DH óptimos para potenciar el efecto EPR generado por la alta permeabilidad de la vasculatura maligna. El acomplejamiento evitaría la liberación de Mi antes de alcanzar el tumor. El  $\zeta$  podría aportar estabilidad física a ADN-Mi y su obtención es libre de solventes orgánicos o procesos de síntesis multipasos.

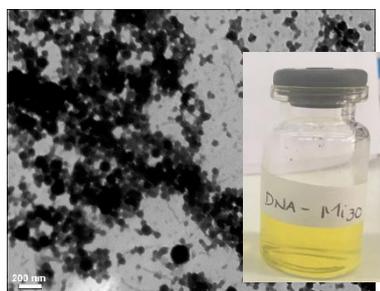


Figura 1

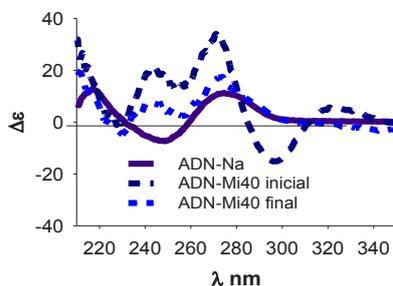


Figura 2

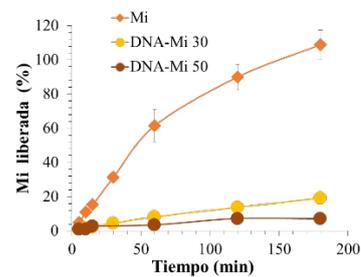


Figura 3

#### Referencias bibliográficas

- 1) Venniyoor, A Minocycline Improves the Efficacy of EGFR Inhibitor Therapy: A Hypothesis. *Frontiers in oncology* 6, 231.2016
- 2) Alarcón LP, Et al. Interaction between DNA and Drugs Having Protonable Basic Groups: *Sci Pharm*;85(1):1-14. 2017



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

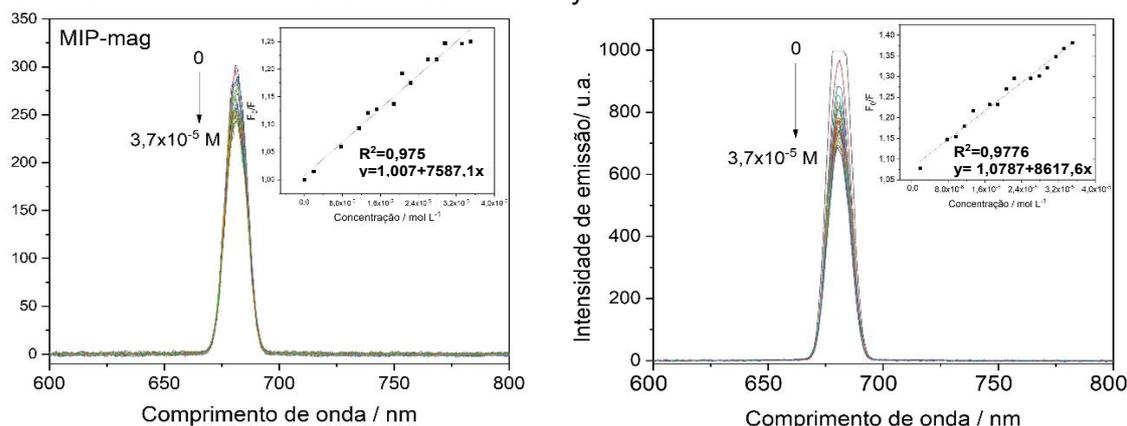
### POLÍMEROS IMPRESOS MOLECULARMENTE (MIP) LUMINECENTES Y MAGNÉTICOS COMO SENSORES PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFONAMIDAS

Ana P. P. Alves<sup>1</sup>, Laís M. Alvarenga<sup>1</sup>, Mariane G. Santos<sup>1</sup> y Luciano S. Virtuoso<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Investigación Química Coloide - Instituto de Química, University Federal Alfenas, CEP:37.130-000 Minas Gerais, Brasil.

[laismalvarenga@gmail.com](mailto:laisalvarenga@gmail.com)

**Introducción:** Sulfametoxazol (SMX), es una sulfonamida de uso humano y veterinario, cuyo contenido de seguridad establecido por los órganos brasileños de control es de  $100\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  en efluentes. Por ser antimicrobiano, puede generar daños a la salud. Por lo tanto, análisis de productos SMX son importantes para la salud pública. Los MIP, como los biosensores combinados con quantum dots (PQs) y nanopartículas magnéticas (NPM), tienen alta selectividad, sensibilidad óptica y magnéticas, y pueden detectar y extraer residuos en un solo paso [1]. **Resultados:** Un MIP y un polímero no impreso (PNI) fueron sintetizados, con CdTePQs y  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NPMs}$  por el método sol-gel. El PNI se utilizó con el fin de comparar la selectividad del sensor, por lo que su preparación se lleva a cabo sin la incorporación de la *plantilla*. Los espectros de fluorescencia se obtuvieron con cada nueva adición de SMX en una solución MIP o PNI dispersas. La Fig.1 muestra que, conforme y la concentración de SMX aumenta, la intensidad de fluorescencia disminuye. Además, incluso a concentraciones inferiores a  $100\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , existe la interacción lineal del SMX con MIP y PNI.



**Figura 1:** Espectros de fluorescencia y curvas de calibración insertadas: a) MIP-mag, b) PNI-mag en agua desionizada. El MIP presentó intensidades de emisión más bajas que el PNI, lo que puede ser una consecuencia de la eliminación incompleta de la *plantilla* de matriz polimérica durante el lavado. La interacción de la *plantilla* MIP es lo que causa una caída en la intensidad de fluorescencia de los PQs, proporcionalmente su concentración. El PNI se dispersó más homogéneamente en el agua y, sin embargo, no fue posible comparar la sensibilidad entre el MIP y el PNI. **Conclusiones:** Los resultados mostraron que el sensor químico producido presenta alta sensibilidad para la detección de concentraciones trazas, gran facilidad de manejo y extracción en matrices complejas. **Agradecimientos:** Fapemig, CAPES. **Referencias:** 1) Zhang, Xin et al. *Polímeros*, 2019, 1210, 1-14.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANÁLISIS DE LA SÍNTESIS DE STÖBER MEDIANTE ESQUEMAS DE REDES

Aprea, Tobías V.<sup>1</sup>, Fiorini Guillermo<sup>1</sup>; Ticona Oquendo, María Belén<sup>3</sup>,  
Bilmes, Sara A.<sup>1,2</sup>; Onna, Diego<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, DQIAQF.

<sup>2</sup> CONICET-UBA, INQUIMAE.

<sup>3</sup> Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, DC  
aprea.tobias@gmail.com

#### Introducción

El proceso Stöber [1] es un método efectivo para la síntesis de partículas monodispersas de SiO<sub>2</sub>. En la literatura no hay consenso [2] sobre la importancia de la influencia de los distintos factores de síntesis en el diámetro final, así como tampoco existe un modelo que interprete la totalidad de los resultados experimentales. Se trata de un sistema complejo donde las pocas variables de síntesis son interdependientes. El objetivo de este trabajo es describir el método de Stöber con un análisis no reduccionista que exponga dicha complejidad del proceso.

#### Resultados

Se consideraron datos de bibliografía para elaborar redes que consideran las principales reacciones involucradas: hidrólisis, condensación e interacciones. Los factores que en ellas influyen según la literatura son analizados y representados en esquemas de redes por separado, que luego conforman un único diagrama final: se analizó la topología de la red usando métricas de teoría de grafos (*degree distribution, betweenness centrality, Average shortest path length, etc.*) [3].

#### Conclusiones

El análisis mediante grafos genera una visión más unificadora de la síntesis y la interrelación de las variables involucradas pues permite visualizarlas en un único plano. De esta forma ayuda a desentrañar la complejidad de vínculos entre los parámetros, tomando en consideración factores menores no reportados. Se abre así la perspectiva de combinar los grafos con herramientas de análisis de datos, aprendizaje automático e inteligencia artificial para generar un modelo predictivo del proceso Stöber.

#### Referencias

- 1) Stöber, W., Fink, A., & Bohn, E., *Journal of colloid and interface science*, **1968**, 26(1), 62-69.
- 2) Fernandes, R. S., Raimundo Jr, I. M., & Pimentel, M. F., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2019**, 577, 1-7.
- 3) Jacob, P. M., & Lapkin, A., *Reaction Chemistry & Engineering*, **2018**, 3(1), 102-118.

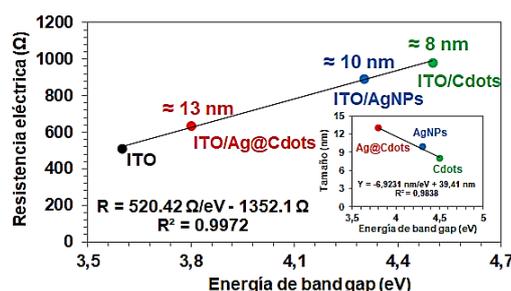


## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EVIDENCIA EXPERIMENTAL DE LA INTERACCIÓN ENTRE NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y Cdots EN NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS Ag@Cdots MEDIANTE LA DETERMINACIÓN Y CORRELACIÓN DE VALORES DE ENERGÍA DE BAND GAP, RESISTENCIA ELÉCTRICA Y TAMAÑO

Arroyave Jeison Manuel<sup>1</sup>, Centurión María Eugenia<sup>2</sup> y Prías-Barragán Jhon Jairo<sup>3</sup>.  
<sup>1</sup>marroyave@inquisur-conicet.gov.ar; <sup>2</sup>mecentur@criba.edu.ar; <sup>3</sup>jjprias@uniqindio.edu.co

**Introducción:** Las nanopartículas han atraído una enorme atención en los últimos años gracias a sus excelentes propiedades físicas y químicas, las cuales son significativamente diferentes a la de los sólidos a granel. Con el fin de mejorar estas propiedades físico-químicas ha nacido la necesidad de investigar nanopartículas híbridas, estas consisten en dos o más tipos de nanocomponentes individuales. Detectar el tipo de interacción entre ellas junto con una caracterización adecuada es de vital importancia. En este trabajo se determinaron y compararon valores de energía de band gap ( $E_g$ ), resistencia eléctrica ( $R$ ) y tamaño de Puntos Cuánticos de Carbono (Cdots), Nanopartículas de Plata (AgNPs) y Nanopartículas Híbridas Carbono-Plata (Ag@Cdots)<sup>1</sup>. Los valores de  $E_g$  y  $R$  se obtuvieron mediante el análisis de curvas corriente-voltaje (I-V) por dos métodos eléctricos diferentes y usando ITO como soporte. Los valores de  $E_g$  también fueron calculados por UV-Vis mediante la obtención de plasmones de resonancia superficial (PRS). Los tamaños fueron determinados por TEM. **Resultados y Conclusiones:** A partir del análisis de las curvas I-V se determinaron los valores de  $E_g$  y  $R$ . Los valores de  $E_g$  obtenidos eléctricamente fueron iguales a los obtenidos ópticamente por medio de los PRS. La **Figura 1** muestra que los valores de  $E_g$  calculados tienen una relación lineal con la  $R$  y el tamaño.



**Figura 1.** Relación entre  $E_g$  y la  $R$  del ITO, ITO/Cdots, ITO/AgNPs e ITO/Ag@Cdots. La imagen insertada corresponde a la relación del  $E_g$  con el tamaño.

Estas relaciones lineales evidencian una interacción entre Cdots y AgNPs en Ag@Cdots. En el análisis de las  $R$ s se comprobó que la  $R$  de Cdots y AgNPs podían describirse como un circuito en paralelo ya que la  $R$  de Ag@Cdots tiene un valor menor a la de sus componentes. Si la  $R$  de Ag@Cdots fuera mayor, el transporte de portadores de carga eléctrica se regiría por una relación matemática de  $R$ s en serie ( $R_{Cdots} + R_{AgNPs} = R_{Ag@Cdots}$ ), indicando que las nanopartículas están separadas y que la interacción es escasa. Estos resultados sugieren también que la superficie de AgNPs está cubierta por Cdots de forma incompleta, ya que, si hubiera un cubrimiento superficial completo, la  $R$  de Ag@Cdots debería ser similar a la  $R$  de Cdots<sup>1</sup>.

**Referencias:** 1) Arroyave, J.M., Centurión, M.E. y Prías-Barragán, Jhon Jairo. *Nano-Struct. Nano-Objects*, 2020, 24, 100596.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE UN SISTEMA DE DETECCIÓN SERS BASADO EN NANOTAGS AUNS@AG@SiO<sub>2</sub>

Benavides Leandro<sup>1</sup>, Zangoni Sebastián<sup>2</sup>, Murgida Daniel y Castro María Ana<sup>3</sup>.

INQUIMAE – CONICET, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina  
lbenavides@qi.fcen.uba.ar

Las plataformas de biosensado han sido ampliamente utilizadas tanto en ámbitos científicos como comerciales, desde la detección de gonadotropina coriónica humana en pruebas caseras de embarazo como en el desarrollo de plataformas de detección patogénica temprana *in situ*. Si bien la estrategia bioquímica es siempre similar, la señal detectada puede cambiar para un mismo sistema. En este contexto, se busca desarrollar un sistema de detección basado en espectroscopia Raman intensificada por superficie (SERS), haciendo énfasis en las capacidades de detección *multiplex*.

En particular, se desarrollaron nanoestructuras híbridas que poseen zonas que concentran densidades de campo electromagnético, o *hot spots*. Moléculas en estas zonas verán sus señales Raman intensificadas debido a la interacción de la radiación electromagnética con los plasmones superficiales de la superficie. Las estructuras utilizadas son nanoestrellas de oro<sup>[1]</sup> (AuNS) recubiertas por plata (AuNS@Ag)<sup>[2]</sup>, las cuales son conjugadas a un reportero Raman cuyas señales se busca detectar. Luego se protege la estructura mediante un recubrimiento con sílica (AuNS@Ag@SiO<sub>2</sub>)<sup>[2]</sup>. Estas nanoarquitecturas fueron optimizadas para obtener la máxima intensificación posible en una medida SERS con un láser de 532 nm.

En este trabajo se derivatizaron estas nanoestructuras con biotina y, dada su gran afinidad con proteínas como avidina, su señal fue utilizada para confirmar la presencia de avidina sobre una superficie debidamente funcionalizada mediante un escaneo superficial (ver ejemplo en Fig. 1). Esta prueba de concepto permite establecer la versatilidad de la técnica para la detección de analitos, donde los únicos pasos a modificar para un cambio de sistema son los correspondientes a la derivatización del elemento de reconocimiento y el antígeno utilizados.

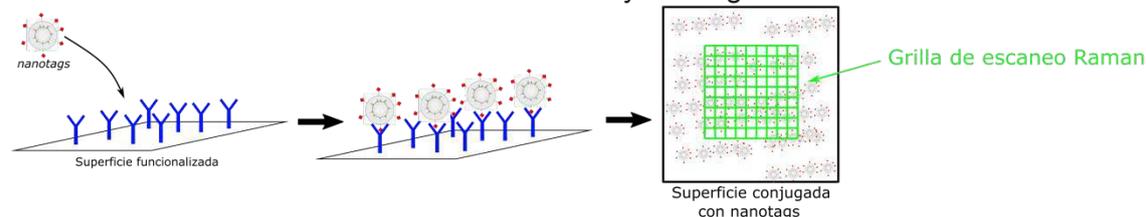


Figura 1: Esquema de medida de escaneo SERS.

#### Referencias

- 1) Yuan, H., Khoury, C., Vo-Dinh, T., *Nanotechnology* **23** (2012) 075102 (9pp)
- 2) Fales, A. M.; Yuan, H.; Vo-Dinh, T., *J.Phys.Chem. C*, Vol. 118, 3708–3715, 2014.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MODELADO DEL FLUJO DE NANOFLUIDOS ESTABLES DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO CEROVALENTE A TRAVÉS DE UN LECHO POROSO

Binetti Basterrechea Gian Franco<sup>1</sup>, Ambe Micaela<sup>1</sup>, Crespi Julieta<sup>1,2,3</sup>, y Quici Natalia<sup>1,3</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Tecnologías Químicas, Departamento de Ingeniería Química, FRBA, UTN.

<sup>2</sup>Instituto Sabato, CNEA, UNSAM. <sup>3</sup>Gerencia Química, CNEA, CONICET.

Av. Gral. Paz 1499, 1650 San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

gf\_binetti@hotmail.com

La remoción de contaminantes acuosos por medio de nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI) resulta un método eficaz y sustentable para descontaminar aguas desde su fuente al punto de uso. Estas nanopartículas (NPs) pueden remover, mediante adsorción en su superficie o a través de reacciones redox, diversos contaminantes, y pueden ser inyectadas en suelo para tratamiento de aguas subsuperficiales. Sin embargo, la tendencia de las NPs a aglomerarse reduce la eficiencia del transporte. Como solución a este problema se ha propuesto la modificación de las NPs por medio de coberturas polielectrolíticas para inhibir su agregación, mejorar su estabilidad y su movilidad coloidal y, así, formar nanofluidos (NFs). A su vez, el modelado del transporte de los NFs resulta una herramienta fundamental para lograr simulaciones confiables que permitan optimizar aplicaciones futuras en escala de campo.

En este trabajo, se estudió el flujo en lecho poroso a escala planta piloto, de un NFs desarrollado con anterioridad conformado por una suspensión de NPs de hierro (nZVI, 0,5 g/L) estabilizado con carboximetilcelulosa (CMC, 5 g/L). En primer lugar, se comparó el flujo a dos escalas, laboratorio y planta piloto, empleando como trazador una solución de  $[\text{NaCl}] = 15 \text{ g/L}$ . Para ambas escalas se emplearon columnas de lecho poroso rellenas de arena de diámetro interno/largo: 1 cm  $\times$  25 cm y 4,5  $\times$  50 cm, respectivamente. Se introdujo el uso del programa "Micro and Nanoparticle transport, filtration and clogging Model Suite" (MNMs) con el fin de simular las curvas de ruptura y compararlas con las obtenidas experimentalmente. Se observó que, en ambos casos, los ajustes presentaron valores de  $R^2$  del orden de 0,978 - 0,999. Además, la porosidad del lecho estimada por la simulación presentó un error cercano al 10% respecto de la porosidad teórica calculada experimentalmente. Asimismo, se observó que la dispersividad estimada en planta piloto resultó dos órdenes de magnitud menor que la estimada en laboratorio. En segundo lugar, para discernir los fenómenos de flujo intervinientes utilizando la solución de NFs, se comparó la curva de alimentación experimental y la curva modelada nuevamente con el programa MNMs. La concentración de NFs a la salida de la columna se determinó mediante la medición de la turbidez de la suspensión. Para la curva simulada, se utilizaron los valores obtenidos de porosidad y dispersividad con el trazador. Se observó que el programa ajustó la curva en un rango de  $R^2$  del orden de 0,919 - 0,949. Asimismo, el mejor ajuste se logró considerando la presencia de fenómenos físicos ("Straining") y fisicoquímicos atractivos ("Ripening").

En conclusión, a través del uso de *software* computacional se lograron discernir no sólo los fenómenos intervinientes en el flujo de NFs a través de un lecho poroso, sino además sus variables características, minimizando el número de pruebas experimentales.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SEPARACIÓN POBLACIONAL DE NANOPARTÍCULAS DE ORO MEDIANTE LA GENERACIÓN DE FUERZAS DE DEPLECIÓN

Boggan Simal, Guillermina<sup>1</sup>; Otero, Camila<sup>1</sup>; Huergo, María Ana<sup>1</sup> y Vericat, Carolina<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INIFTA (UNLP-CONICET), diagonal 113 y 64 S/N, C. P. 1900 La Plata, Argentina  
guillerminaboggan@inifta.unlp.edu.ar

**Introducción.** Las nanopartículas de oro (AuNPs) pueden sintetizarse por diferentes métodos, los cuales permiten obtener poblaciones de muy diversas formas (esféricas, triangulares, varillas, discos, estrellas, flores, etc), cada una con propiedades ópticas diferentes. Sin embargo, es común que estas síntesis den lugar a más de una población de formas y/o tamaños diferentes. Así, por ejemplo, los métodos de preparación de AuNPs anisotrópicas suelen dar lugar a una población extra de AuNPs esféricas, generalmente indeseada.

Recientemente se han propuesto métodos de separación basados en la generación de fuerzas de depleción empleando surfactantes. En este trabajo hemos puesto a punto el método usando un surfactante aniónico no tóxico ampliamente usado en la industria farmacéutica, el dodecilsulfato de sodio. El método se ha ensayado para el caso de nanotriángulos de Au (AuNTs) recubiertos con especies de S reducido, o bien modificados superficialmente con ácido mercaptoundecanoico y ácido tióctico.

**Resultados y Conclusiones.** Los AuNTs se sintetizaron por reducción de  $\text{HAuCl}_4$  con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Esta síntesis produce, además de los AuNTs una población importante de AuNPs esféricas (pequeñas y grandes). La separación poblacional se realizó primeramente por centrifugación, lo que permite decantar los AuNTs y las AuNPs esféricas grandes y eliminar las AuNPs esféricas pequeñas. Los precipitados se resuspendieron en soluciones de SDS (0.1 - 0.5 M) y a las 24 hs se observó un pellet oscuro, el cual por agregado de agua se convirtió en una dispersión de color verde. Empleando condiciones ligeramente diferentes fue posible separar los AuNTs recubiertos con especies de S reducido, con MUA y también aquellos con ácido lipoico. Los AuNTs separados pudieron ser purificados para eliminar el SDS y las dispersiones coloidales resultaron ser estables. Este método abre además perspectivas para lograr una separación más refinada de la población de los AuNTs de acuerdo a su tamaño

#### Referencia bibliográfica

- 1) Scarabelli, L.; Coronado-Puchau, M.; Giner-Casares, J.; Langer, J.; Liz-Marzán, L., *ACS Nano* **2014**, 8, 5833–5842.
- 2) Huergo, M. A.; Giovanetti, L.; Rubert, A.; Grillo, C.; Moreno, M. S.; Requejo, F.; Salvarezza, R.; C. Vericat, C., *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 464, 131-139.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS CON PÉPTIDOS DE PENETRACIÓN CELULAR EN MEMBRANAS LIPÍDICAS INTACTAS Y CON DIFERENTES TAMAÑOS DE PORO

Chiarpotti M.V.<sup>1,2</sup>, Bizzotto N.<sup>2</sup>, Del Pópolo M. G.<sup>1,2</sup>, Longo G. S.<sup>3</sup>

1. Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), CONICET UNCUYO, Mendoza, Argentina.
2. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina.
3. Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), UNLP-CONICET, La Plata, Argentina.

**Contacto:** vani.chiarpotti@gmail.com

#### INTRODUCCIÓN

Los Péptidos de Penetración Celular (CPP) son moléculas policatiónicas que facilitan la absorción celular de cargos de tamaño nanométrico. La acumulación de los cargos en la superficie celular regula la tasa de internalización de los cargos y constituye un paso crítico previo al cruce de la membrana. Caracterizamos la adsorción de nanopartículas recubiertas con CPP sobre membranas lipídicas bajo diferentes condiciones del sistema que afectan la acumulación de los cargos. Entre estas condiciones, incluimos la concentración de sal y nanopartículas, la composición de la membrana, el tamaño de las nanopartículas, la cantidad de CPP pegado en la superficie de la nanopartícula y el potencial transmembrana. Respecto a la membrana, los lípidos pueden ser neutros o titulables, estos últimos pueden estar en estado neutro o cargado negativamente dependiendo del pH local. Además bajo éstas mismas condiciones del sistema, estudiamos también la adsorción de los cargos en membranas con diferentes radios de poro y el comportamiento de los lípidos cerca del poro. Nuestros resultados se obtienen aplicando una teoría molecular que tiene en cuenta las interacciones electrostáticas y estéricas, los efectos entrópicos y el equilibrio ácido-base de todas las moléculas titulables. También tiene en cuenta la forma, el estado de protonación, la distribución de carga y la flexibilidad conformacional de las partículas transportadas por péptidos [1,2].

#### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

A partir de los perfiles de energía libre de adsorción, mostramos que la adsorción y desorción de nanopartículas de la superficie de la membrana están restringidas por barreras de energía libre que, para una partícula determinada, son altamente sensibles a la concentración de sal y al potencial transmembrana. Nuestros resultados indican que las interacciones electrostáticas, moduladas por efectos entrópicos, proporcionan la fuerza impulsora y regulan la cinética de adsorción de partículas recubiertas de CPP en membranas ácidas. Además, como perspectiva futura, presentamos un modelo de membrana lipídica de autoensamblaje que incluye detalles moleculares y conformacionales de los lípidos.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Chiarpotti; Longo; Pópolo. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2021, 197
- 2) Ramírez; Del Pópolo; Vila; Szeleifer; Longo. *Journal of Colloid and Interface Science* 2019, 552, 701–711.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS SOBRE LA FOTOFÍSICA DE FTALOCIANINAS EN SOLUCIÓN

Demaría Celeste S.<sup>1</sup>, Diz Virginia E.<sup>2</sup>, Mártire Daniel O.<sup>1</sup> y Arce Valeria B.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> INIFTA (CONICET La Plata-UNLP) La Plata, Argentina.

<sup>2</sup> Dpto. Química Inorgánica, Analítica y Química Física (UBA) Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup> CIOp (CONICET La Plata – CIC – UNLP) Gonnet, Argentina.

celestesofiademaria@gmail.com

Las nanopartículas de plata en solución (AgNP), soportadas sobre un sustrato muestran notables propiedades físicas y químicas que dependen del tamaño y la forma. Las resonancias plasmónicas superficiales pueden afectar fuertemente la dinámica de los estados excitados singlete y triplete de moléculas orgánicas. En particular, el aumento de los rendimientos de triplete de fotosensibilizadores orgánicos en presencia de nanopartículas metálicas puede conducir a un incremento en la producción de especies reactivas de oxígeno. Este efecto es deseable en la aplicación conocida como terapia fotodinámica de tumores<sup>1</sup>.

Se investigó el efecto de las AgNP, obtenidas por síntesis química y por ablación láser estabilizadas con ácidos húmicos (AH), sobre la fotofísica de las ftalocianina S<sub>2</sub> en solución y en micelas del surfactante SDS, mediante estudios de láser flash fotólisis (LFP). Se utilizó esta combinación de S<sub>2</sub> y micela como sistema modelo para el potencial empleo como fotosensibilizadores en la terapia fotodinámica (TFD)<sup>2</sup>.

La ftalocianina S<sub>2</sub> suele encontrarse en solución acuosa como monómero y dímero<sup>3</sup>. Para obtener información sobre el efecto de las micelas de SDS y de las AgNP sobre el espectro y la cinética del estado triplete de la S<sub>2</sub>, se realizaron ensayos de absorción de transientes. Se usó el programa Glotaran para realizar un análisis global de los decaimientos obtenidos en LFP a distintas longitudes de onda, y se obtuvieron los tiempos de vida ( $\tau$ ) para cada caso.

Al agregar las AgNP sintetizadas químicamente a la solución que contiene S<sub>2</sub> se observó un incremento en el tiempo de vida del triplete, como si hubiera adsorción de la S<sub>2</sub> sobre las AgNP y en consecuencia aumentara la cantidad de S<sub>2</sub> dimerizado. En ensayos con S<sub>2</sub> y AgNP junto con las micelas de SDS, se obtuvieron tiempo de decaimiento más cortos, esto podría deberse a que hay mayor cantidad de S<sub>2</sub> como monómero. Estos resultados se interpretan considerando la asociación de los AH con las micelas de SDS. Como S<sub>2</sub> se encuentra en el medio acuoso la interacción entre las AgNP y S<sub>2</sub> se encuentra desfavorecida por la presencia de las micelas de SDS.

Los efectos cinéticos observados podrían influir la generación de especies reactivas de oxígeno por la S<sub>2</sub> cuando se empleen nanomateriales o sistemas micelares en el TFD.

#### Referencias

- 1) Planas, O. et al, *J. of the American Chemical Society*, **2016**, 138(8), 2762-2768.
- 2) Diz, V., *Tesis de Doctorado, Facultad de Cs. Exactas y Naturales - UBA*, **2012**.
- 3) Rodríguez M. et al, *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*, **2006**, 10(01), 33-42.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE CdS MEDIANTE DISEÑO EXPERIMENTAL

Di Tocco Aylén<sup>1</sup>, Porcal Gabriela Valeria<sup>1</sup>, Fernández Héctor<sup>1</sup>, Zon María Alicia<sup>1</sup>,  
Robledo Sebastián Noel<sup>2</sup>, Arévalo Fernando Javier<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Grupo de Electroanalítica (GEANA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Fisicoquímicas y Naturales, UNRC, IDAS, CONICET-UNRC, Agencia Postal No. 3 (5800), Río Cuarto, Argentina.

<sup>2</sup> Grupo de Electroanalítica (GEANA), Departamento de Tecnología Química, Facultad de Ingeniería, UNRC, IDAS, CONICET-UNRC. Agencia Postal No. 3, 5800, Río Cuarto, Argentina  
aditocco@exa.unrc.edu.ar

**Introducción:** Los puntos cuánticos (QDs) son muy conocidos por sus emisiones de radiación estrechas, intensas y ajustables por tamaño que abarcan todo el intervalo de color visible, lo que los hace atractivos para la investigación básica y para aplicaciones en diversos campos<sup>1</sup>. En la síntesis de QDs CdS, son muchos los factores que afectan la intensidad de fluorescencia, por lo que es necesaria la implementación de un diseño experimental para modelar y optimizar la intensidad de emisión. El objetivo de este trabajo fue optimizar las variables involucradas en la síntesis de QD CdS en función de la intensidad de emisión de las mismas.

**Resultados:** Se realizó una selección de las variables involucradas en la síntesis de QDs CdS para determinar cuáles influyen significativamente sobre su intensidad de emisión mediante la implementación de un diseño factorial completo. Se encontró que todos los factores fueron significativos a excepción del tiempo de reacción. Luego, se implementó un diseño central compuesto para generar una superficie de respuesta teniendo como finalidad la maximización de la intensidad de fluorescencia. Del análisis de esta superficie de respuesta se obtuvieron las condiciones óptimas de las variables, las que fueron: concentraciones de CdCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S y AMP de 8,2 mM, 6,5 mM y 64,54 mM, respectivamente, temperatura entre 25 a 70 °C. Posteriormente, las muestras sintetizadas bajo las condiciones óptimas se purificaron por precipitación. Se probaron distintos solventes orgánicos que separaron poblaciones de diferentes tamaños de QDs CdS y mejoraron la señal de emisión. El solvente con mejor rendimiento fue el etanol. Los QDs CdS resultantes se caracterizaron usando las técnicas espectroscópicas UV-vis y fluorescencia y FT-IR. También se caracterizaron por HR-TEM y dispersión dinámica de luz (DLS). Se obtuvo un coeficiente de extinción molar de 104197 cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>, el número de moléculas de CdS por nanocrystal de 75 partículas por cristal, y un rendimiento cuántico de 0,95%. La energía de *band gap* determinada fue de 2,99 eV. El diámetro QDs CdS fue terminado por espectroscopía UV-vis, DLS y HR-TEM, siendo su valor de (5,9 ± 0,3) nm.

**Conclusiones:** Se obtuvieron QDs CdS muy reproducibles utilizando las herramientas quimiométricas y fueron caracterizados exitosamente.

#### Referencias

- 1) Felix, F. S.; Angnes, L. *Biosens. Bioelectron.* **2018**, 102, 470-478.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Nanocompositos de Ag/Fe como catalizadores de la reducción de nitrofenoles

Jorge A. Donadelli<sup>1</sup>, María B. Rivas Aiello<sup>2</sup>, Valeria B. Arce<sup>3</sup> y Daniel O. Mártire<sup>2</sup>

<sup>1</sup> YPF Tecnología S.A., Av del petróleo S/N, Berisso, Argentina

[jorge.a.donadelli@ypftecnologia.com](mailto:jorge.a.donadelli@ypftecnologia.com)

<sup>2</sup> INIFTA, Universidad Nacional de La Plata, Diag 113 y 64, La Plata, Argentina.

<sup>3</sup> CIOp, CONICET/CIC/UNLP, Cno. Parque Centenario e/505 y 508, Gonnet, Argentina

**Introducción:** Los aminofenoles son intermediarios químicos ampliamente utilizados como precursores de fármacos, anticorrosivos y colorantes. Debido a esto, existe interés en mejorar su proceso de obtención a partir de la reducción de nitrofenoles utilizando  $\text{NaBH}_4$  y catalizadores sólidos a base de plata. Adicionalmente, es deseable la incorporación de compuestos magnéticos a base de hierro en estos catalizadores para facilitar su recuperación. En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron nanocompositos de Ag/Fe obtenidos por dos métodos distintos: mediante el uso de poli(ol) (PN) y por ablación láser (LN). Se evaluó la capacidad de ambos materiales para reducir 3-Nitrofenol en presencia y ausencia de radiación.

**Resultados:** Se determinó la relación Ag/Fe presente en los nanocompositos por ICP, obteniéndose valores de 6,57 para PN y de 0,06 para LN. Ambos materiales fueron estudiados por espectroscopía UV-Vis, observándose un máximo alrededor de 400-420 nm compatible con el plasmón característico de nanopartículas esféricas de Ag de entre 10-20 nm. La presencia de estos núcleos de Ag fue confirmada mediante microscopía TEM/EDS. Los mismos se encontraron inmersos dentro de estructuras de óxidos de Fe de entre 100-300 nm. Por XPS se determinó una relación Ag/Fe similar a la observada por ICP sugiriendo una distribución parecida en la superficie que en el bulk. El material PN presentó un alto contenido de C y O en la superficie proveniente del uso de PEG durante la síntesis. Tanto por XPS como por EDS no se observaron contaminaciones importantes con otros elementos.

Se estudió la cinética de reducción del 3-Nitrofenol en presencia de  $\text{NaBH}_4$  utilizando una suspensión de los nanocompositos bajo irradiación. No se observaron cambios significativos en ausencia de catalizador. Los nanocompositos LN presentaron una pequeña actividad fotoreductora en ausencia de  $\text{NaBH}_4$  (aproximadamente 20% en 2 horas de ensayo), lo que no fue observado para el material PN. El material LN logró una transformación de más del 80% del 3-Nitrofenol durante las primeras 2 horas de reacción, independientemente de la presencia de luz. El material PN mostró una mayor dependencia de su actividad catalítica con respecto a la irradiación, reduciendo casi completamente al 3-Nitrofenol bajo irradiación, pero solo un 55% del mismo en ausencia de la misma.

**Conclusiones:** Se lograron sintetizar y caracterizar nanocompositos compuestos por núcleos de Ag inmersos en una matriz de óxidos de Fe magnéticos. El material obtenido utilizando poli(ol) (PN) mostró tener una mayor proporción de Ag y una alta dependencia de la irradiación para su actividad catalítica, mientras que el material obtenido por ablación láser (LN) presenta una menor cantidad de Ag y es capaz de catalizar la reducción del 3-Nitrofenol aún en ausencia de radiación.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SINTESIS DE NANOPARTICULAS DE ALGINATO DE TAMAÑO CONTROLABLE MEDIANTE EL USO DE MICELAS INVERSAS COMO NANOMOLDE

Duque F. Melina, Falcone R. Dario, Correa N. Mariano.

Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS). Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

[fmduguel@exa.unrc.edu.ar](mailto:fmduguel@exa.unrc.edu.ar)

**Introducción:** Alginato de sodio (ALG) es un polisacárido de ácido  $\alpha$ -L-glucoronico y  $\beta$ -D-manuronico unidos por enlaces 1-4 glucósidos en varias proporciones, es biocompatible, mucoadhesivo y no irritante. Los usos de las nanopartículas de alginato (NPs-ALG) son amplios y su desarrollo muy prometedor para la encapsulación y liberación controlada de compuestos bioactivos<sup>1</sup>. Un método poco explorado para obtenerlas es empleando micelas inversas (MIs) como nanomoldes haciendo reaccionar ALG y Cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) como agente entrecruzador. Las MIs permiten obtener NPs-ALG de tamaño controlable variando parámetros como el contenido acuoso ( $W_0 = [\text{agua}]/[\text{surfactante}]$ ), el surfactante, solvente no polar o la concentración de los reactivos<sup>2</sup>. El objetivo de este trabajo fue evaluar la variación de los diámetros de las NPs-ALG en función de  $W_0$  y su estabilidad en el tiempo, usando MIs de bis(2etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT).

**Resultados:** Para la síntesis de NPs-ALG se usaron MIs de AOT/heptano como nanomolde. Experimentalmente se hizo reaccionar ALG ( $5 \times 10^{-6}$  M y PM= 339.2 KDa) y  $\text{CaCl}_2$  ( $5 \times 10^{-2}$  M) en la interfaz micelar variando el  $W_0$ . Para la purificación de las NPs-ALG, se evaporó el solvente no polar, luego se realizaron lavados con acetona para eliminar el AOT y finalmente fueron re-suspendidas en agua pura.

Las NPs-ALG fueron caracterizadas por dispersión dinámica de luz mostrando diámetros < 350 nm con baja polidispersidad. Se encontró (tabla 1) que el tamaño final de las NPs-ALG aumenta significativamente al incrementar el contenido acuoso del nanomolde ( $W_0$ ) y estas son estables durante el periodo evaluado (15 días).

Tabla 1. Diámetros (nm) de NPs-ALG tomados en el día 1 y 15 de realizado la síntesis de las Nps con diferentes  $W_0$

Día	W=5	W=10	W=20
1	217 ± 10	242 ± 12	292 ± 14
15	225 ± 11	238 ± 12	339 ± 17

**Conclusiones:** Los resultados indicaron que las MIs son una excelente alternativa para la síntesis de NPs-ALG ya que permiten controlar efectivamente el tamaño final de las mismas variando parámetros como el contenido acuoso. Tal metodología permitiría expandir enormemente sus aplicaciones, por ejemplo en nanomedicina.

#### Referencias

- 1) Paques J.P., van der Linden E., van Rijn C.J.M. and Sagis L.M.C., Colloid Interface Sci. **2014**, 209,163-171
- 2) Orellano M. S., Porporatto C., Silber J. J., Falcone R. D., Correa N. M., Carbohydrate Polymers, **2017**, 171, 85–93.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

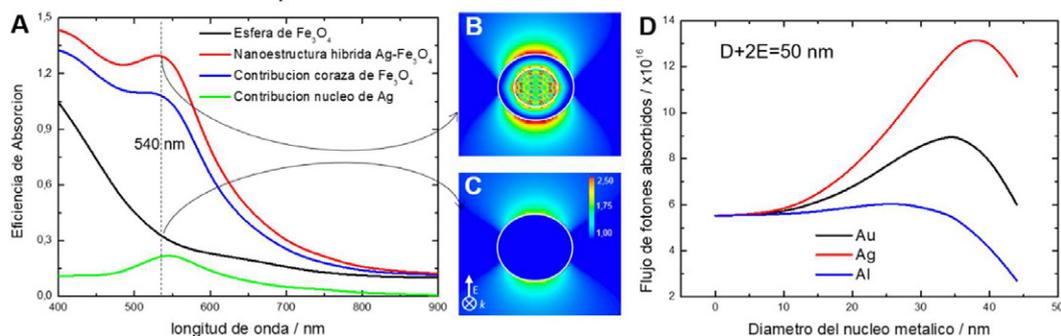
### NANOESTRUCTURAS HÍBRIDAS METAL PLASMÓNICO-MAGNETITA CON ABSORCIÓN DE LUZ INCREMENTADA

Encina Ezequiel R.

INFIQC-UNC-CONICET, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, UNC. Pabellón Argentina Ala I - 2° Piso, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba. ezencina@fcq.unc.edu.ar

**Introducción.** Para utilizar la energía solar en nuestro beneficio, ésta puede convertirse en energía eléctrica o química mediante procesos fotovoltaicos y fotocatalíticos, respectivamente. La combinación de materiales semiconductores con nanopartículas de metales plasmónicos en una misma estructura, dando lugar a las denominadas nanoestructuras híbridas (NH), es una estrategia importante para incrementar la eficiencia de fotoconversión de los materiales empleados en procesos fotocatalíticos. En este trabajo se estudiaron, mediante simulaciones electrodinámicas sistemáticas, las propiedades ópticas de NHs compuestas por un núcleo esférico de diámetro  $D$  de un metal plasmónico (Au, Ag, Al) cubierto por una coraza concéntrica de espesor  $E$  del óxido  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Las simulaciones se realizaron utilizando el método de aproximación de dipolos discretos.<sup>1</sup>

**Resultados.** Algunos resultados se muestran en la siguiente figura. (Panel A) Espectro de eficiencia de absorción de una NH Ag/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $D=30$  nm,  $E=10$  nm) en medio acuoso (curva roja) junto con las respectivas contribuciones del núcleo de Ag (curva verde) y de la coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (curva azul), y de una nanoesfera homogénea de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $D=50$  nm) (curva negra). (Paneles B y C) Incrementos de campo eléctrico producidos bajo excitación con radiación de 540 nm en (B) la NH y (C) la nanoesfera de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (Panel D) Dependencia del flujo de fotones absorbidos en la coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con el diámetro del núcleo metálico  $D$ , para una relación  $D+2E=50$  nm.



**Conclusiones.** El flujo de fotones absorbidos en la coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presenta una marcada dependencia con la composición y dimensiones de la NH. Una adecuada selección tanto de las variables geométricas  $D$  y  $E$  como del metal plasmónico podría dar lugar a NHs con eficientes desempeños como fotocatalizadores heterogéneos.

#### Referencias bibliográficas.

- 1) Draine, B. T.; Flatau, P. J. *J. Opt. Soc. Am. A* **1994**, 11, 1491–1499..



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS DE NANOMATERIALES DE RGO-AuNPS PARA LA DETECCIÓN POR SERS DE R6G

F. Fioravanti<sup>1</sup>, J. Chierici<sup>1</sup>, L. Pérez<sup>2</sup>, G. I. Lacconi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INFIQC-CONICET, Dpto. de Fisicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina

<sup>2</sup> Nanostructured Materials Department Material Science - Institute of Barcelona (ICMAB-CSIC), Barcelona, España

E-mail: federico.fioravanti@unc.edu.ar

Los nanomateriales dispersos en solución conteniendo AuNPs constituyen sistemas de alto interés debido a sus características plasmónicas, con amplia variedad de aplicaciones en catálisis, óptica, electrónica, biomedicina, etc. [1] Diferentes métodos de síntesis son empleados, siendo muy limitada la alternativa por vía electroquímica [2]. Los derivados de grafeno como óxido de grafeno o su forma reducida (GO, rGO) presentan grupos oxigenados y defectos en la red del carbono, los cuales son sitios óptimos para la nucleación de nanopartículas metálicas. El nanomaterial híbrido obtenido presenta propiedades muy prometedoras para aplicaciones avanzadas, tales como almacenamiento de energía, optoelectrónica, o heterouniones que favorecen el incremento SERS [3]

En este estudio se han sintetizado escamas de óxido de grafeno reducido (rGO) decoradas con AuNPs, mediante una única y simple etapa electroquímica a temperatura ambiente. Se emplea una lámina de Pt como electrodo de trabajo y otra como contraelectrodo y calomel saturado como electrodo de referencia. El electrolito de KNO<sub>3</sub> 0.1 M contiene HAuCl<sub>4</sub> (0.5 mM), Polivinilpirrolidona-PVP (20 g.L<sup>-1</sup>) y distintas concentraciones de GO (0.0025, 0.005 y 0.01 mg.mL<sup>-1</sup>). Se aplica un pulso de corriente (-100 mA.cm<sup>-2</sup>) durante 15 min, con agitación constante y uniforme del electrolito, facilitando la aproximación de las especies a la interfase electrodo/solución, donde se transfiere la carga en la superficie y éstas continúan su trayecto, liberando sitios para la reacción en el electrodo. Bajo estas condiciones, el potencial del electrodo alcanza valores muy negativos y varias reacciones ocurren simultáneamente, tales como la reducción de iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, formación de AuNPs y láminas parcialmente reducidas de GO (rGO). La dispersión acuosa final cuenta con una importante concentración del material nanohíbrido rGO-AuNPs.

Los distintos híbridos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía UV-visible, DRX y microscopía electrónica (SEM). La evaluación de su capacidad para el sensado por SERS se analizó empleando soluciones diluidas de Rhodamina 6G (1x10<sup>-5</sup> M). Los factores de incremento de la señal a 614 cm<sup>-1</sup> de Rhod 6G adsorbida varían entre 1.5 x10<sup>5</sup> y 9.7 x10<sup>5</sup>, dependiendo del contenido de AuNps.

#### Referencias

- [1] Aminabad, N.S., Farshbaf, M., Akbarzadeh, A. Cell Biochem Biophys 77 (2019) 123–137.
- [2] Uberman, P.M., Pérez, L.A., Martín, S.E., Lacconi, G.I. RSC Adv 4 (2014) 12330-12341.
- [3] Xiaofeng D., et. al. ACS Applied Materials & Interfaces. 2013, 5 (15), 7072-7078.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE Pd Y PdAu CON ACTIVIDAD CATALÍTICA EN REACCIONES DE ACOPLAMIENTO DE SUZUKI

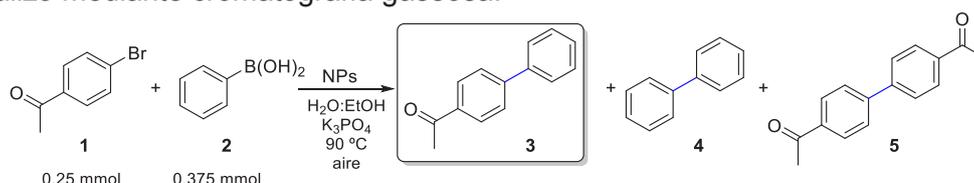
Fioravanti Federico<sup>1</sup>, Uberman Paula M.<sup>2</sup> y Lacconi Gabriela I.<sup>1</sup>

INFIQC-CONICET, Dpto. de Fisicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina  
INFIQC-CONICET, Dpto. de Química Orgánica – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina

Federico.fioravanti@unc.edu.ar

En los últimos años se ha trabajado intensamente en el desarrollo de métodos para obtener dispersiones de nanopartículas estables con diversas morfologías, tamaños y composiciones, para su empleo en aplicaciones tales como sensores ópticos, detección analítica, catálisis, entre otras.[1] La mayoría de los métodos empleados son químicos y, en menor medida, electroquímicos. El empleo de nanopartículas de metales de transición como catalizadores en reacciones orgánicas permite mejoras en los rendimientos y en algunos casos, con la posibilidad de realizarlas en medio acuoso, convirtiéndolas en una opción amigable con el medio ambiente.[2]

En este estudio se han sintetizado nanopartículas de Pd (PdNPs) en solución mediante una única y simple etapa electroquímica a temperatura ambiente. Se emplea una lámina de Pt como electrodo de trabajo y otra como contraelectrodo, y calomel saturado como electrodo de referencia. El electrolito de  $\text{KNO}_3$  0.1 M contiene  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0.5 mM) y Polivinilpirrolidona-PVP (16 g.L<sup>-1</sup>). Se aplica un pulso de corriente (-100 mA.cm<sup>-2</sup>) durante 10 min, con agitación constante. Bajo estas condiciones, el potencial del electrodo alcanza valores muy negativos permitiendo la reducción de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y la formación de PdNPs. Luego, a dos alícuotas de igual volumen de PdNPs se les añadieron cantidades diferentes de  $\text{HAuCl}_4$  (50.78 mM) con agitación constante durante 2 h obteniendo, mediante desplazamiento galvánico, dos dispersiones PdAuNPs I y II. Las distintas nanopartículas fueron caracterizadas mediante espectroscopía UV-visible, microscopía electrónica (SEM-EDS y TEM) y XPS. La evaluación de la actividad catalítica de cada NPs se realizó en reacciones de acoplamiento de Suzuki en medio acuoso, empleando 4-Bromoacetofenona y ácido fenilborónico como reactivos. Todas las nanopartículas mostraron ser catalizadores eficientes, aun con muy baja carga de metal (0,005 mol%). Asimismo, se observó un mayor rendimiento del producto deseado **3** cuando se emplearon las PdAuNPs (96 y 95%). La cuantificación del producto formado se realizó mediante cromatografía gaseosa.



#### Referencias

- 1) Jingwei S., Yuexiang L., Liuying H., Jiawei P., Fengyi Y., Yueying L. Trends in Anal. Chem., **2020**, 122, 115754.
- 2) Aksoy M., Kilic H., Nisanci B., Metin Ö. Inorg. Chem. Front., **2021**, 8, 499-545.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### HACIA EL ANÁLISIS DE LA SÍNTESIS DE MICRO Y NANOPARTÍCULAS DE $\text{SiO}_2$ USANDO APRENDIZAJE AUTOMÁTICO

Fiorini Guillermo<sup>1,2</sup>, Tobías V. Aprea<sup>1,2</sup>, Onna Diego<sup>1,2</sup>, Bilmes Sara A.<sup>1,2</sup> y Ación Laura<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, DQIAQF.

<sup>2</sup> CONICET-UBA, INQUIMAE.

<sup>3</sup> Instituto de Cálculo, Universidad de Buenos Aires - CONICET.

[guille1107f@gmail.com](mailto:guille1107f@gmail.com)

#### Introducción

Las micro y nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  tienen diversas aplicaciones. Un tamaño calibrado y monodisperso es un requerimiento para el uso de estas partículas en nano-medicina o para el diseño de nuevos materiales compuestos. La síntesis de Stöber [1] provee este tipo de partículas, es robusta y escalable. Su principal desventaja es alcanzar un tamaño que no haya sido sintetizado con anterioridad debido a la complejidad del proceso de síntesis. Los métodos de aprendizaje automático están comenzando a usarse para asistir en la síntesis de materiales y pueden ser una herramienta muy útil para predecir el resultado de la síntesis de Stöber. Estos métodos requieren datos, idealmente abundantes y de buena calidad, para poder aprender y realizar buenas predicciones. El objetivo de este trabajo es crear una base de datos que compile diámetros de partículas, su dispersión y las condiciones experimentales que llevaron a esos resultados reportados en la literatura.

#### Resultados

Se construyó una base de datos extrayendo datos manualmente de trabajos publicados. La construcción sigue los principios FAIR [2], es decir, la base de datos es localizable, accesible, y tiene datos interoperables y reutilizables. Los datos se restringieron a síntesis realizadas con TEOS,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y EtOH, considerando además pH, velocidad de agregación de TEOS, agitación, temperatura y tiempo de reacción. Esta base se encuentra disponible en un repositorio del Open Science Framework [3].

#### Conclusiones

La construcción de esta base de datos es el primer paso para llevar a cabo un modelado de la síntesis de Stöber. Compilar datos siguiendo los principios FAIR no es una tarea trivial cuando los datos se extraen de trabajos ya publicados. Se espera, a futuro, que la comunidad científica aumente esta base y/o publique los datos de sus síntesis de esta forma para que haya cada vez más datos disponibles que permitan aprovechar el potencial del modelado por aprendizaje automático y estadística aplicada.

#### Referencias

1. Stöber, W., et al. *Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26(1), 62-69.
2. Wilkinson, M. D., et al. *Scientific data*, **2016**, (3) 160018.
3. Fiorini, G. L., et al. *OSF*, **2021**, DOI: 10.17605/OSF.IO/NR842



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ADSORCION DE LISOZIMA SOBRE SUBSTRATOS CARGADOS ELECTRICAMENTE: UN ESTUDIO MEDIANTE SIMULACIONES DE MONTE CARLO

Franchetti M. Claudina<sup>1</sup>, Centres M. Paulo<sup>2</sup>, M. del Pilar Ferraris<sup>3</sup> y Campderrós Mercedes E.<sup>3</sup>, Narambuena Claudio F.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo Bionanotecnología y Sistemas Complejos. CONICET-UTN-UNSL & Universidad Tecnología Nacional. Facultad Regional San Rafael, Argentina. Av. General Urquiza 314 C.P.:5600, San Rafael, Mendoza, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Física Aplicada (INFAP). Universidad Nacional de San Luis – CONICET, Argentina. Av. Ejercito de los Andes 914, San Luis, Argentina

<sup>3</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI). Universidad Nacional de San Luis-CONICET, Argentina. Av. Ejercito de los Andes 914, San Luis, Argentina

[claudinafranchetti@gmail.com](mailto:claudinafranchetti@gmail.com)

#### Introducción

Las proteínas juegan un rol clave en organismos biológicos y sistemas enzimáticos. La interacción (adsorción o desorción) de proteínas con sustratos de diversa naturaleza juega un papel clave en la purificación, inmovilización, catálisis, en los campos de la biomedicina y la bioquímica, entre otros. Comprender este proceso permite diseñar de forma inteligente importantes aplicaciones tecnológicas para ciencias médicas, farmacéuticas, industriales, etc.

#### Resultados

La lisozima fue representada usando un modelo de grano grueso. El sistema fue simulado con el método de Monte Carlo a diferentes concentraciones de sal 1, 10 y 100 mM. La carga eléctrica fue estimada como una función del pH para las distintas concentraciones de sal. A su vez se comparo los resultados de las simulaciones con los valores ideales. La estimación del punto isoeléctrico (pI) de la lisozima obtenido mediante las simulaciones es de alrededor de pI=11 y pI = 10.7 para el ideal. Estas curvas son muy similares a las obtenidas experimentalmente.

La proteína se adsorbe sobre una superficie cargada positivamente cuando el pH es mayor al pI. Sin embargo, cuando la superficie esta cargada negativamente, la proteína se adsorbe a pH significativamente mayores que el pI.

#### Conclusiones

- ✓ El modelo y los métodos utilizados, reproducen satisfactoriamente el equilibrio ácido-base de la lisozima.
- ✓ El efecto de regulación de carga en la adsorción de lisozima es más evidente en la adsorción sobre una superficie cargada negativamente.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ARMAZONES METALORGANICOS COMO NUEVA ESTRATEGIA PARA PROTECCION AMBIENTAL

Gigena Carvalho, Priscila 1,2\*; Goizueta, Juan Ignacio 1\*; Mendive, Cecilia Beatriz 1,2\*; Churio, María Sandra 1,2\*.

1:Departamento de Química y Bioquímica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina; 2:Instituto de Investigaciones Físicas de Mar del Plata (IFIMAR) Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET, Mar del Plata, Argentina.

Email: pgigena@mdp.edu.ar

**Introducción:** Los armazones metalorgánicos (MOFs, Metal Organic Frameworks) son compuestos cristalinos de gran porosidad y área específica, que permiten ser utilizados como agentes encapsulantes y dar un nuevo enfoque para la resolución de problemáticas actuales de contaminación ambiental. En este caso se apunta a aplicarlos como matriz para evitar la masiva dispersión en el ambiente de fotoprotectores sintéticos que han demostrado ser potencialmente tóxicos para la biota de ambientes acuáticos. Además se los propone como medio para dosificar eficientemente antiparasitarios de origen natural y de interés en apicultura, como alternativa a los antibióticos sintéticos objetados por contaminar los productos de la colmena.

**Resultados:** Se utilizó el ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework) para confinar e inmovilizar filtros UV de la familia de las benzofenonas. Las síntesis se realizaron en ausencia y presencia de los fotoprotectores a fin de comparar sus estructuras e indagar la ubicación y tipo de interacción con el MOF. Asimismo, se estudiaron sistemáticamente las soluciones sobrenadantes resultantes de dispersiones en agua destilada. Por otra parte, se implementó una variante del reportado Bio-MOF basado en Mg (II)[1], mediante auto-ensamble de dos ácidos como ligandos: gálico y oxálico. El ácido gálico permite obtener un compuesto de estabilidad intermedia, aprovechando su susceptibilidad a la oxidación, para que mediante la degradación de la estructura mixta, se logre una liberación controlada del ácido oxálico, de conocida utilidad en tratamiento de patologías de abejas. La caracterización de los compuestos se realizó mediante espectroscopias UV-VIS e IR, XRD, TGA y DTA.

**Conclusiones:** Los resultados fueron consistentes con la presencia de benzofenonas en el MOF. Su liberación parcial al medio líquido se correlacionó con la estructura del fotoprotector y con las interacciones polares con el solvente y los residuos superficiales del MOF. Se requiere explorar el mecanismo de interacción para distinguir si las benzofenonas se encuentran encapsuladas o adsorbidas a la red metalorgánica. Por su parte el Bio-MOF obtenido dio cuenta de la presencia de ambos ligandos en una estructura cristalina mixta, completamente diferente a la reportada, lo que plantea la necesidad de confirmar en futuros ensayos su carácter de red metalorgánica.

#### Referencias:

- [1] L. Cooper *et al.*, «A biocompatible porous Mg-gallate metal-organic framework as an antioxidant carrier», *Chem. Commun.*, vol. 51, n.º 27, pp. 5848-5851, 2015, doi: 10.1039/C5CC00745C.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS METÁLICAS SUBNANOMÉTRICAS

Goitia, Helen<sup>1</sup>; Bava, Yanina<sup>1</sup>; Silveira, Joaquin<sup>1</sup>; Giovanetti, Lisandro <sup>1</sup>; Requejo, Félix<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP-CONICET), La Plata, Buenos Aires, Argentina.  
hgoitia@gmail.com

En este trabajo presentamos la síntesis electroquímica y la caracterización de aglomerados atómicos cuánticos (AQC) de cobre. Los AQC de metales consisten en grupos de átomos, de composición bien definida de pocos átomos con muy pocas estructuras geométricas estables. Se caracterizan por tener diámetros inferiores al nanómetro, lo que les confiere propiedades físicoquímicas diferentes a las conocidas para los materiales masivos o incluso a los nanoparticulados. En la literatura reciente se puede encontrar que los AQC con tamaños inferiores a unos 50 átomos poseen, por ejemplo, propiedades catalíticas, diferentes de lo que se esperaría sólo por su alta relación superficie/volumen.<sup>1</sup> Estas especies de tipo molecular poseen niveles discretos de energía y un band gap (banda prohibida o HOMO-LUMO gap) cercano al nivel de Fermi, lo que los convierte en un tipo completamente nuevo de semiconductores.

Se realizó la síntesis electroquímica de AQC de cobre basada en el control cinético, de manera de obtener pequeños AQC sin surfactante ni ligandos de protección.<sup>2</sup> Para ello se empleó un potenciostato en modo potenciostático, dos electrodos de cobre y un electrodo de referencia sumergidos en agua MilliQ. En este proceso en paralelo se generan también iones  $\text{Cu}^{2+}$  que fueron eliminados por precipitación y posterior filtración. En una etapa adicional se concentró la solución de clústeres metálicos por evaporación a presión reducida. Las muestras acuosas obtenidas fueron caracterizadas por espectroscopía de absorbancia UV-Vis, donde se observó un hombro de absorbancia cercano al corte del solvente (220 nm) y la ausencia de plasmones asociado a la presencia de NP. Mediante Fluorescencia se pudo observar una banda centrada en 325 nm, que puede asignarse (considerando el modelo de Jellium<sup>3</sup>) a AQC de entre 5 y 7 átomos de cobre. Una vez identificados los AQC se determinó su concentración por la diferencia entre la concentración de Cu total (determinado por IC-MSP) y la de  $\text{Cu}^{2+}$  (determinado por colorimetría Zincon). Posteriormente se realizó el estudio de actividad físicoquímica a través de la determinación del corrimiento del *bandgap* de NP de  $\text{TiO}_2$  por una simple impregnación con una solución de AQC de Cu.<sup>4</sup>

[1] Calvo Fuentes, J.; Rivas Rey, J.; López-Quintela, M. A. *Encyclopedia of Nanotechnology*; Bhushan, B., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, **2012**.

[2] Huseyinova, S.; Blanco, J.; Requejo, F. G.; Ramallo-López, J. M.; Blanco, M. C.; Buceta, D.; López-Quintela, M. A. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120 (29), 15902–15908.

[3] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D., *Solid State Physics*, Saunders, **1976**.

[4] (A) Dette, C.; Pérez-Osorio, M.; Kley, C.; Punke, P.; Patrick, C.; Jacobson, P.; Giustino, F.; Jung, S. J.; Kern, K. *Nano Letters*, **2014**, 14 (11), 6533-6538. (B) Lara-Castells, M.P.; Hauser, A.; Ramallo-López, J.M.; Buceta, D.; Giovanetti, L.; López-Quintela, M. L.; Requejo, F. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 7489-7500.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MOF PORFIRÍNICOS CON POTENCIALES APLICACIONES EN SISTEMAS BIOLÓGICOS

Gonik Eduardo<sup>1,2</sup>, Cacciari R. Daniel<sup>1</sup>, Rodríguez Hernán B.<sup>3</sup> y Gonzalez Mónica C.<sup>1</sup>

- 1) Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, UNLP-CONICET). La Plata, Buenos Aires.
  - 2) Instituto Tecnológico de Chascomús (INTECH, UNSAM-CONICET). Chascomús, Buenos Aires.
  - 3) Instituto de Química, Física de los Materiales, Medioambiente y Energía (INQUIMAE, UBA-CONICET). CABA, Buenos Aires.
- E-mail: gonik@quimica.unlp.edu.ar

En los últimos años se ha incrementado el interés en el uso de redes metal-orgánicas (MOF), que consisten en núcleos metálicos coordinados con moléculas orgánicas politópicas formando redes porosas con grandes áreas superficiales, para diferentes aplicaciones científico-tecnológicas. Este tipo de estructuras han sido evaluadas en sistemas catalíticos y biológicos; en particular como plataformas de *drug-delivery* y como sensibilizadores en terapia fotodinámica. Este último aspecto resulta de interés para nuestro grupo de investigación, ya que la capacidad de poder regular el ordenamiento espacial de fotosensibilizadores moleculares que formen parte de la estructura representa una vía muy atractiva para mejorar su eficiencia en la generación de especies reactivas. En particular, la MOF PCN-224 consiste en núcleos conformados por clústeres de 6 átomos de zirconio (Zr) coordinados con moléculas de tetra(4-carboxifenil) porfirina (TCPP) formando una red cristalina cúbica. Tomando como base la estructura de este MOF, se realizó la síntesis de nanopartículas de PCN-224 (en DMF, modulador: ácido benzoico) y se estudiaron sus propiedades fotoquímicas y fotofísicas en solventes orgánicos y solución acuosa, incluyendo espectroscopia de absorción y fluorescencia estacionaria y resuelta en el tiempo, espectros de especies transitorias y medidas de generación de especies reactivas de oxígeno (ROS). Además, su estructura fue caracterizada. El material obtenido es de carácter cristalino, con tamaños de partícula de ~100 nm. Los espectros de absorción y fluorescencia de suspensiones de la MOF en buffer acuoso y DMF presentaron características similares a la del monómero de TCPP, lo que permite inferir que la MOF facilita el ordenamiento de los cromóforos evitando o reduciendo la agregación molecular. Más aún, al analizar los espectros de especies transitorias, el espectro asignado al estado excitado triplete del material concuerda con el obtenido para la TCPP en solución. Se pudo además corroborar la generación fotoquímica de especies reactivas de oxígeno, especialmente oxígeno singulete, demostrando su potencial capacidad como fotosensibilizador. Cabe destacar que los rendimientos cuánticos de fluorescencia, como así también los tiempos de vida del estado excitado singulete de la MOF demostraron ser menores a los obtenidos para la TCPP en solución. En este sentido, se discutirá el posible efecto de fenómenos de transferencia y atrapamiento de energía entre colorantes dentro del material, al igual que la presencia de Zr (átomo pesado) en la estructura, sobre sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas.

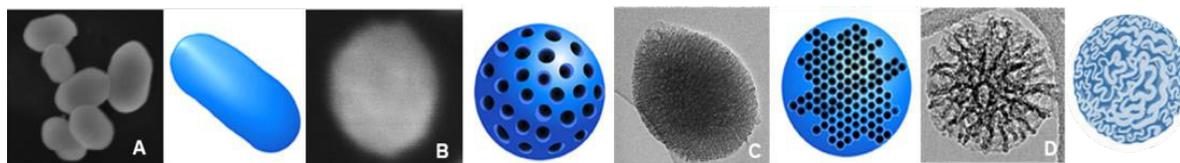
XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021

**DISEÑO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE MESOPOROSA DE POROS GRANDES  
PARA LA ENCAPSULACIÓN Y LIBERACIÓN DE PÉPTIDOS ANTIMICROBIANOS**

 Guerrero-Florez Valentina<sup>1</sup> y Cattoën Xavier<sup>2</sup>
<sup>1</sup> 112 rue de Vercors, 38700 La Tronche, [valentina.guerrero-florez@etu.univ-grenoble-alpes.fr](mailto:valentina.guerrero-florez@etu.univ-grenoble-alpes.fr).

<sup>2</sup> 25 rue des Martyrs, 38042 Grenoble, [xavier.cattoen@neel.cnrs.fr](mailto:xavier.cattoen@neel.cnrs.fr)

Las nanopartículas de sílice mesoporosas coloidales (MSNs) han despertado gran interés en los últimos años como vehículos a nanoescala para la administración controlada de moléculas huésped. En este contexto, las MSNs son atractivas debido a la posibilidad de adaptar sus parámetros estructurales, como el tamaño de poro y la morfología, al tiempo que sus propiedades fisicoquímicas permiten introducir una variedad de funcionalidades dentro de la pared de los poros. Sin embargo, para la aplicación de las MSNs como sistemas huésped para moléculas grandes, como enzimas y proteínas, mesoporos más grandes que los presentes en las MSNs convencionales (> 5 nm) son de gran importancia para la encapsulación efectiva de una amplia gama de biomoléculas.



**Figura 1.** MSNs con diferentes morfologías y tamaños de poro.

La estructura de las MSNs se puede ajustar mediante diversas estrategias sintéticas. Enfocándonos en los métodos experimentales, en este trabajo exploramos diferentes estrategias adaptadas de procedimientos publicados y ajustadas por co-condensación de agentes de acoplamiento de tipo organosilano, como el 3-azidopropiltrietoxisilano, para su utilización como sistemas de liberación de péptidos antimicrobianos. La Figura 1 muestra, a título de ejemplo ilustrativo, las diferentes estructuras sintetizadas. En la Figura 1A se observan las MSNs de poros pequeños con estructuras de tipo MCM-41 preparadas mediante una ruta sintética clásica. Seguidamente, en la Figura 1B se muestra el diseño de las MSNs monodispersas, esféricas de 54 nm y funcionalizadas con grupos azida preparadas utilizando un tensioactivo de gran peso molecular (Pluronic F127) como nanoreactor [1]. Las MSNs de poros grandes, en la Figure 1C, se obtuvieron utilizando mesitileno como agente de hinchamiento de las micelas de tensioactivo utilizadas como agentes directores de estructura [2]. Finalmente, las MSN mostradas en la Figura 1D con poros de estructura dendrítica y tamaño de partícula de 60 nm, se basaron en una estrategia de síntesis bifásica de aceite y agua [3].

### Referencias

- [1] Meng, H., et al. ACS nano, 2011, vol. 5, no 5, p. 4131-4144.  
 [2] Knežević, N. Ž., et al. Nanoscale, 2015, 7(6), 2199-2209.  
 [3] Nouredine, A., et al. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2019, vol. 89, no 1, p. 78-90.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NITRUROS DE CARBONO COMO FOTOCATALIZADORES PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGANICOS PRESENTES EN EL AGUA

Gómez-Velázquez L.S.<sup>1</sup>, Dell'Arciprete M.L.<sup>1</sup>, González M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CCT-La Plata-CONICET, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina. Diagonal 113 y 64, La Plata, Argentina.  
laugomezv13@gmail.com

**Introducción.** Los tratamientos de descontaminación de aguas residuales con fotocatalizadores basados en los semiconductores tienen potencial aplicación debido a sus bajos costos y por ser ambientalmente benignos. En este trabajo se consideró estudiar y comparar la capacidad fotocatalítica de nanoestructuras de nitruros de carbono (CN) ya que son libres de metales y poseen baja toxicidad. Las partículas CN se obtuvieron mediante métodos térmicos a partir de diferentes precursores como melamina<sup>1</sup>, urea<sup>2</sup> y diaciandiamida<sup>3</sup>, y sometidas a distintos postratamientos<sup>3,4</sup>.

**Resultados.** La morfología de los CN se estudió con AFM y HR-TEM; observando partículas con forma de espiga, de largo 200 nm y altura de 4 nm, la composición se observó con DRX, en 13° asociado al plano (100) indicando un ordenamiento interplanar de tri-s-triazina y en 27° asociado al plano (002) lo que indica el apilamiento periódico de las capas. En las medidas de ATR-IR se pueden observar picos entre 3200 - 2900 cm<sup>-1</sup> asociados a aminas primarias y secundarias, 1600-1100 cm<sup>-1</sup> correspondientes a enlaces C-N y C=N y de 1050-600 cm<sup>-1</sup> se observan los anillos de tri-s-triazina. La estabilidad térmica de los CN se midió mediante ensayos de TGA, bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>, siendo estables hasta 618°- 678°. Se calculó el valor del *band gap* con transición indirecta, midiendo reflectancia difusa obteniendo valores de 2,0 a 2,8 eV. Se realizaron pruebas de fotocatalisis irradiando los distintos CN durante 3 horas con lámparas UV (350 nm) y en un simulador solar (SS), teniendo como molécula modelo el colorante naranja de metilo. La mayor eficiencia fotocatalítica en ambos sistemas de irradiación se obtuvo con los CN sintetizados a partir de urea y melamina con postratamiento. Con una decoloración del 94.5% y 93.8 %, respectivamente con la irradiación UV. En el caso de SS se obtuvo 98.6% y 89.1 %, respectivamente. Se está trabajando en la elucidación de mecanismos de reacción para las muestras con mayor eficiencia.

**Conclusiones.** Se sintetizaron en forma sistemática nanoestructuras de CN con precursores sencillos que tienen presentes estructuras típicas de C-N en sistemas triazinicos. Todas las muestras resultaron cristalinas y estables a altas temperaturas. Los CN sintetizados a partir de urea tienen mejor eficiencia fotocatalítica tanto en el rango UV como en el SS.

#### Referencias

- 1) Praus, P. *et al.* **2017**, 193, 438–446 (2017).
- 2) Son, E. J. *et al ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, 7, 2545–2552.
- 3) Kang, Y. *et al. Adv. Mater.* **2015**, 27, 4572–4577.
- 4) Praus, P. *et al.. Ceram. Int.* **2017**, 43, 13581–13591.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SINTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR EXTRACTO ETANOLICO Y ACUOSO DE CORONTA DE *Zea mays* L. (MAÍZ MORADO)

Huarote, Emily<sup>1\*</sup>, Cárdenas Riojas Andy<sup>1</sup>, Baena-Moncada Angélica M.<sup>1</sup> & Planes Gabriel A.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú.

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nac. 36, Km 601 (X5804BYA), Río Cuarto, Córdoba, Argentina  
ehuaroteg@uni.pe

El *Zea mays* (maíz morado) es un fruto oriundo del Perú y México, se caracteriza por presentar un color morado atribuido a los compuestos antocianídicos (pigmento natural) los cuales pueden ser utilizados en la reducción y estabilización de nanopartículas de  $\text{Ag}^{\circ}$  ( $\text{AgNPs}$ ). La coronta del fruto de *Zea mays* fue secada durante 24 h a 30 °C, posteriormente, se realizó la extracción de los metabolitos mayoritarios mediante la técnica de maceración por 24 h en medio acuoso y etanólico. La presencia de antocianinas en los extractos acuoso (Figura 1A) y etanólico (Figura 1B) obtenidos ocasionó un viraje de color en soluciones con diferentes pH: rojo (pH 1,15), violeta claro (pH 6,46) y verde claro (pH 9), debido a su comportamiento como indicadores ácidos – base y el Método de pH diferencial, permitió cuantificar la cantidad de antocianinas presentes en el extracto etanólico ( $18,36 \text{ mg L}^{-1}$ ) y acuoso ( $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). La síntesis de  $\text{AgNPs}$  (Figura 1C), se realizó con diferentes concentraciones del agente precursor ( $\text{AgNO}_3$ :  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) y diferentes relaciones de volumen entre agente precursor y agente reductor (4:1, 1:1 y 1:4); resultando en disoluciones con una variedad de tonalidades entre amarillo y rojo anaranjado. Mediante espectrometría UV-Vis se observó el plasmón característico de las ( $\text{AgNPs}$ ) entre las longitudes de onda: 410 – 430 nm. Tanto el viraje de color como la longitud de onda a la que se presenta el plasmón de  $\text{AgNPs}$  correlaciona con la cantidad de antocianinas presentes en los extractos (etanólico y acuoso) utilizados como agentes bioreductores y estabilizantes, demostrando su rol central en la producción de estas nanoestructuras.

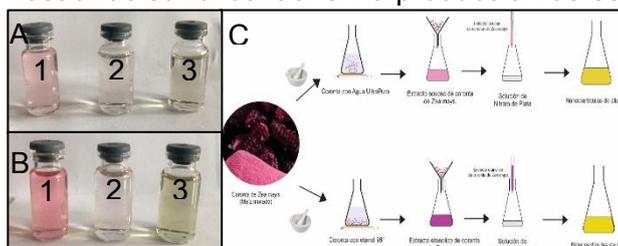


Figura 1. Solución a (1) pH 1,15 (2) pH 6,46 (3) pH 9. (A) Extracto acuoso de coronta de fruto de *Zea mays* (B) Extracto acuoso de coronta de fruto de *Zea mays*. (C) Síntesis de nanopartículas de  $\text{Ag}^{\circ}$  a partir de extracto de coronta de fruto de *Zea mays*.

### Referencias

1- Demirbas A, Yilmaz V, Ildiz N, Baldemir A, Ocsoy I. J Mol Liq. 2017; 248:1044–9.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Catalizadores Trifuncionales para la Descomposición Global de Agua y la Reducción de Oxígeno

Guido Iadarola-Pérez<sup>1</sup>, Ana Katherine Díaz-Durán<sup>1,2,3</sup>, Federico Roncaroli<sup>1,2,3\*</sup>.

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - UBA. <sup>2</sup>Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CAC-CNEA. Avenida General Paz 1499 (1650) San Martín. BsAs. <sup>3</sup>CONICET.

roncaroli@cnea.gov.ar

**Introducción:** Con el objetivo de obtener catalizadores libres de metales nobles para la reacción de evolución de  $H_2$  (HER) y la reacción de evolución de  $O_2$  (OER) en electrolizadores, y la reducción de  $O_2$  (ORR) en celdas de combustible, se sintetizaron polímeros de coordinación (MOFs) de Cobalto con los ligandos: 2-metilimidazol, nicotinato, pirazincarboxilato y pirazindicarboxilato, los cuales fueron caracterizados por XRD y TGA. Se pirolizaron a 700 °C o 900 °C, produciendo carbones mesoporosos dopados con Co y N.

**Resultados y Conclusiones:** Los nuevos materiales así preparados se caracterizaron por técnicas espectroscópicas (Raman, XPS, EDX), microscopías electrónicas (TEM y SEM), porosimetría de absorción de  $N_2$ , y técnicas electroquímicas (CV, LSV) en medio alcalino (KOH 1.0 M). El catalizador derivado de Co-(2,3-pirazindicarboxilato) (700 °C) tuvo una pendiente de Tafel de 130 mV dec<sup>-1</sup> y 142 mV dec<sup>-1</sup> para la HER y OER respectivamente y alcanzó una corriente de 10 mA cm<sup>-2</sup> a -0.23 V vs RHE para HER y 1.55 V vs RHE para la OER. Se construyó un electrolizador de dos electrodos depositando este catalizador sobre papel de carbón, el cual operó durante al menos 10 horas sin cambios en los parámetros electroquímicos, alcanzando los gases generados una eficiencia faradaica ca. 100 %.

El mismo catalizador mostró para la ORR (KOH 1.0 M) una pendiente de Tafel de 79 mV dec<sup>-1</sup>, un potencial de equilibrio de 0.82 V vs RHE, una densidad de corriente de intercambio de 11.8  $\mu A cm^{-2}$ , un potencial de media onda de 0.70 V vs RHE, y un rendimiento de  $H_2O_2$  de solo 10 %.

Los catalizadores se caracterizaron por espectroscopia Raman, XRD y microscopia SEM, posterior a la OER y HER.

Esto probó que los materiales se comportan como catalizadores trifuncionales (HER y OER) para la descomposición global de agua y la reducción de  $O_2$  (ORR).

#### Referencias

- 1) F. Roncaroli *et al*. *Electrochimica Acta*, 2015, 174, 66–77.
- 2) A. K. Díaz-Durán, *et al* *Electrochimica Acta*, 2017, 251, 638–650.
- 3) A. K. Díaz-Durán, *et al* *Electrochimica Acta*, 2019, 299, 987–998.
- 4) A. K. Díaz-Durán, *et al* *Electrochimica Acta* 2019, 320, 134623



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESPECIACIÓN Y CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA DEL ÁCIDO FOSFÓRICO NANOCONFINADO EN SÍLICE MESOPOROSA

Lépori Cristian<sup>1</sup>, Trevani Liliana N.<sup>2</sup>, Garro Linck Yamila<sup>1,3</sup>, Monti Gustavo A.<sup>1,3</sup>, Abuin Graciela C.<sup>4</sup>, Vaca Chávez Fabián<sup>1,3</sup> y Corti Horacio R.<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET-UNC, Córdoba, Argentina. clepori@famaf.unc.edu.ar

<sup>2</sup> Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, UNC, Córdoba, Argentina

<sup>3</sup> Faculty of Science, University of Ontario Institute of Technology, Oshawa, Canada.

<sup>4</sup> Departamento de Almacenamiento de la Energía, INTI, San Martín, Argentina.

<sup>5</sup> Departamento de Física de la Materia Condensada e Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CNEA-CONICET, San Martín, Argentina.

**Introducción:** Las celdas de combustible de ácido fosfórico comenzaron a ser estudiadas a principios de la década de 1960 utilizando  $H_3PO_4$  como conductor de protones, y más tarde se convirtieron en las primeras celdas de combustible disponibles comercialmente. El  $H_3PO_4$  también se utiliza como electrolito en celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico de baja y alta temperatura porque, a pesar de que el  $H_3PO_4$  es un mal conductor, tiene la ventaja de que no se reduce electroquímicamente durante el funcionamiento de la celda. Los materiales inorgánicos de estado sólido de conductividad de protones, como los geles de fosfosilicato ( $P_2O_5-SiO_2$  o  $H_3PO_4-SiO_2$ ) con grupos Si-O-POH, con alta afinidad por el agua, también se consideran materiales electrolíticos prometedores para celdas de combustible de alta temperatura. Estos materiales podrían sustituir las membranas poliméricas convencionales y mejorar la eficiencia de estos dispositivos en condiciones de baja humedad a temperaturas tan altas como 200 °C. En este estudio se utilizó resonancia magnética nuclear (RMN) y se realizaron medidas de conductividad. **Resultados:** Comparando los espectros de RMN de  $^{31}P$  y  $^{29}Si$  de la sílice mesoporosa con tamaño de poro de 3 nm (G3) y 6 nm (G6), con  $H_3PO_4$  en su interior y a 180 °C, se puede observar gran similitud, presentando dos especies P-O-Si: una con estructura tetraédrica y otra, de mayor intensidad, con estructura octaédrica. En cambio, el espectro de la sílice mesoporosa con un tamaño de poro de 10 nm (G10), con  $H_3PO_4$  y a 180 °C presenta las mismas especies observadas en G3 y G6 pero con casi la misma intensidad. Además, en los espectros de  $^{31}P$  RMN de G10, la señal a ~-45 ppm tiene un "hombro" a -42 ppm, lo que indica que el fósforo que forma las estructuras octaédricas se encuentra en diferentes entornos. Esto puede deberse al nanoconfinamiento de  $H_3PO_4$  en G3 y G6, observándose prácticamente sólo las especies octaédricas de P-O-Si, mientras que en sílice con poros de 10 nm se observan más especies. Estos resultados de G10 a 180 °C, son similares a los de  $H_3PO_4$  libre en presencia de nanopartículas de sílice a 300 °C. Finalmente, se realizaron mediciones de conductividad, observándose que G10 conduce más que G3 y G6, e incluso más que el material formado por nanopartículas de sílice y  $H_3PO_4$  libre. **Conclusiones:** Por tanto, se puede concluir que el ácido fosfórico nanoconfinado tiene mejores propiedades que el ácido libre, generando determinadas especies de sílico-fosfato a menor temperatura y por consiguiente, mejorando la conductividad.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### IMPORTANCIA DE LAS PROPIEDADES INTERFACIALES DE LAS MICELAS INVERSAS DE bmim-AOT Y Na-AOT PARA SU EMPLEO COMO NANOREACTORES

Lépori Cristian<sup>1</sup>, Orellano M. Soledad<sup>2,3</sup>, Correa N. Mariano<sup>2,3</sup>, Silber Juana J.<sup>2,3</sup> y  
Falcone R. Darío<sup>2,3</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET-UNC, Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup> Departamento de Química, UNRC, Río Cuarto, Argentina.

<sup>3</sup> Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud, CONICET-UNRC, Río Cuarto, Argentina.

clepori@famaf.unc.edu.ar

**Introducción:** Las micelas inversas son sistemas organizados que se obtienen al disolver moléculas de surfactante en un solvente orgánico de baja polaridad. Estos sistemas nanométricos son capaces de disolver agua y otros compuestos polares en su interior, por lo que son utilizados como nanoreactores.<sup>1</sup> Uno de los surfactantes más utilizados es el dioctil sulfosuccinato de sodio (Na-AOT), por lo que es de gran interés analizar qué es lo que sucede con sus propiedades cuando se reemplaza el catión Na<sup>+</sup> por otro, como por ejemplo 1-butil-3-metilimidazolio (bmim<sup>+</sup>), formando así el surfactante líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio de 4-bis-2-etilhexilsulfosuccinato (bmim-AOT).<sup>2</sup> En este trabajo se investigó el comportamiento por absorción y emisión de la hemicianina yoduro de trans-4-[4-(dimetilamino)-estiril]-N-metilpiridinio (HC) como molécula prueba en micelas inversas de bmim-AOT/benceno. Luego se evaluó a estos agregados como medio de reacción para la síntesis de nanopartículas de quitosano (Np-Q), utilizando las técnicas de dispersión dinámica de luz y microscopía electrónica de barrido. **Resultados:** Los resultados obtenidos mediante la molécula prueba HC, indican que la interfaz de micelas de bmim-AOT posee una menor capacidad donora de electrones, en comparación a la interfaz de micelas de Na-AOT. Esto muestra el impacto del contraión en las propiedades fisicoquímicas de las interfaces de ambos agregados. Luego se emplearon ambas micelas inversas como nanoreactores, obteniendo Np-Q esféricas altamente monodispersas. Además, el grado de entrecruzamiento (empleando glutaraldehído como entrecruzador) y, en consecuencia, los tamaños alcanzados son diferentes entre ambas micelas inversas. Dado la baja capacidad donora de electrones del microambiente creado por las micelas de bmim-AOT, las Np-Q están menos entrecruzadas, y son más grandes, que las preparadas en micelas de Na-AOT. **Conclusiones:** Estos hallazgos demuestran lo valiosa que es la información proporcionada por HC, ya que las propiedades fisicoquímicas de la interfaz manifiestan un gran impacto cuando se utilizan a las micelas inversas como nanoreactores.

#### Referencias

- 1) Orellano, M. S., Porporatto, C., Silber, J. J., Falcone, R. D., Correa, N. M., *Carbohydrate Polymers*, **2017**, 171, 85-93.
- 2) Lépori, C. M. O., Correa, N. M., Silber, J. J., Falcone, R. D., *Soft Matter*, **2016**, 12 (3), 830-844.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### COMPLEJOS INTERPOLIMÉRICOS DE POLI (ÓXIDO DE ETILENO) Y ÁCIDOS POLI (SULFÓNICOS)

Maldonado Liliana Carolina<sup>1</sup>, Debais Gabriel<sup>2</sup> Davia Federico<sup>3</sup>, Méndez De Leo Lucila<sup>4</sup>,  
Tagliacruzchi Mario<sup>5</sup>.

[lcarolina19@gmail.com](mailto:lcarolina19@gmail.com)

[mario.tagliacruzchi@gmail.com](mailto:mario.tagliacruzchi@gmail.com)

#### Introducción:

Los complejos interpoliméricos mediados por puente de hidrógeno han sido ampliamente estudiados debido a sus aplicaciones en la formulación y liberación de fármacos<sup>1,2,3</sup>, membranas<sup>4</sup>, emulsificadores<sup>5</sup>, electrolitos de estado sólido para su uso en baterías y autoensamblado. Se han reportado en la literatura diversos aceptores poliméricos hidrogenados tales como: poli(óxido de etileno) (PEO), poli(vinilpirrolidona), poli(N-isopropilacrilamida), poli(acrilamida), poli(4-vinilpiridina) (PVP) y poli(N-vinilcaprolactama). Por otra parte, entre los dadores de hidrógeno se encuentran los ácidos poli(carboxílicos) con pequeñas excepciones los cuales incluyen los polifenoles, polialcoholes y poli(anilinas). La formación de los complejos poliméricos entre los ácidos poli(carboxílicos) y un poli(aceptor) requiere de un pH ácido debido a que el grupo carboxílico debería estar protonado para formar el puente de hidrógeno, asimismo las repulsiones electrostáticas entre cargas negativas o carboxilatos deprotonados desestabilizan los complejos poliméricos. Por lo tanto, estos complejos son estables abajo de un pH crítico, el cual, en la mayoría de los casos es menor que el pKa del ácido carboxílico.

#### Resultados y conclusiones:

Se obtuvieron películas poliméricas delgadas a partir de soluciones de poli(óxido de etileno) (PEO) y ácidos polisulfónicos. Los complejos fueron precipitados a partir de mezclas de los polímeros en soluciones acuosas, las cuales se depositaron sobre superficies, mediante el método capa por capa. Se caracterizaron las películas delgadas mediante espectroscopía infrarroja y microscopía de fuerza atómica (AFM), obteniéndose que las asociaciones interpoliméricas entre el ácido(polisulfónico)/PEO, corresponden a la interacción del tipo puente de hidrógeno entre el ácido sulfónico y el PEO. Éste tipo de interacción no era de esperarse ya que los ácidos sulfónicos se encuentran disociados en soluciones acuosas debido a su fuerte acidez. En este sentido los resultados obtenidos indican que ésta asociación que no era de esperarse y resulta de la formación de enlaces de hidrógeno muy fuertes, que incrementan el pKa aparente de los ácidos polisulfónicos y disminuye la carga de estos polímeros. En este trabajo, se demostró que se pueden formar los complejos poliméricos entre el ácido poli(estiren sulfónico) PSS con poli(óxido de etileno) (PEO), y no se forman bajo estas condiciones los complejos poliméricos del ácido poli(vinil sulfónico) PVSA.

#### Referencias:

- 1) Khutoryanskiy V, Staikos G. *World Scientific*, **2009**, 1-21.
- 2) Such G, Johnston A, Caruso F. *Chem Soc Rev*, **2011**, 40, 19-29.
- 3) Kharlampieva, E, Kozlovskaya V, Sukhishvili. *Adv. Mater*, **2009**, 21, 3053-3065.
- 4) Kim B, Park W, Hammond P. *ACS Nano*, **2008**, 2, 386-392.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE NANOPARTÍCULAS DE POLÍMERO CONJUGADO “NPCs” PARA SENSADO RADIOMÉTRICO DE OXIGENO MOLECULAR

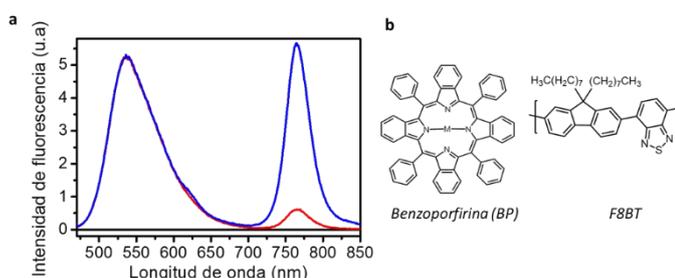
Natera Abalos Rocío<sup>2</sup>, Martínez Sol<sup>1,2</sup>, y Palacios Rodrigo\*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ITEMA-CONICET, <sup>2</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nac. 36 Km 601, X5804BYA Río Cuarto, Córdoba, Argentina.  
smartinez@exa.unrc.edu.ar

Las NPCs presentan las siguientes características: son estables en medios acuosos y no presentan citotoxicidad, poseen altos coeficientes de absorción y rendimientos cuánticos de fluorescencia, son fotoestables y sus propiedades ópticas y fotoquímicas pueden ser modificadas con relativa facilidad mediante la incorporación de distintos dopantes durante el proceso de síntesis. El conjunto de estas características hace a estas NPCs útiles para sensado de parámetros de interés biológico tales como temperatura, pH, O<sub>2</sub>, entre otros. El grupo de investigación ha trabajado en la síntesis y caracterización de NPCs F8BT (poli[(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-diil)-alt-(benzo[2,1,3]-tiadiazol-4,8-diil)] dopadas con fotosensibilizadores comerciales.<sup>1</sup> En el presente trabajo se desarrollaron NPCs para su uso como potenciales sensores fluorescentes radiométricos de concentración de O<sub>2</sub>. Se sintetizaron por el método de precipitación controlada NPCs dopadas en diferente grado con una benzoporfirina de platino “BPPT” (Fig1b) y un co-polímero de polietilenglicol (PS-PEG-COOH) para proporcionar buena estabilidad coloidal al sistema. Los resultados obtenidos (Fig1a) comprobaron el éxito de la estrategia sintética, y la capacidad de sensado radiométrico de estas NPCs. El espectro de emisión de estas partículas en soluciones saturadas con Ar (ausencia de O<sub>2</sub>) y excitados a 450 nm (donde la BPPT no absorbe apreciablemente) muestra claramente la banda de fosforescencia de la BPPT centrado en 785 nm (Fig1a línea azul). Por otro lado, cuando las mismas soluciones se saturan con aire el correspondiente espectro (Fig1a línea roja) muestra

importante desactivación de la fosforescencia de la BP sin afectar la emisión de F8BT (pico a ~540nm). Así mismo, se midieron espectros de emisión a distintas presiones parciales de O<sub>2</sub> que permitieron calibrar la respuesta de sensado radiométrico. Por último, se midieron espectros de excitación de fluorescencia determinando que el polímero transfiere eficientemente energía de excitación a las moléculas de BPPT aumentando así su capacidad intrínseca de fotoemisión. De esta manera, se comprobó la aplicación de estos potenciales nanosensores para detección de O<sub>2</sub> con posible aplicación en sistemas biológicos.

Figura 1. a. Espectros de emisión de NPCs en soluciones saturadas con aire (línea roja) y argón (línea azul). b. Estructuras moleculares del polímero conjugado (F8BT) y la benzoporfirina metalada, M= Pt.



#### Referencias:

1) Ibarra, L., *Nanomedicine*, **2018**, 13, 605-624.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA A PARTIR DE SOLANUM TUBEROSUM

Galarza Sebastian<sup>1</sup>, \*Mena Joseph<sup>1</sup> y Silva-Yumi Jorge<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, EC060155, Riobamba, Ecuador.

<sup>2</sup>Grupo de Investigación en Materiales Avanzados (GIMA).

[joseph.mena@epoch.edu.ec](mailto:joseph.mena@epoch.edu.ec)

La creciente generación y disposición de residuos sólidos urbanos (RSU) constituye un gran problema para la sociedad. Los rellenos sanitarios son un alternativa conveniente y económica para la gestión de RSU. Sin embargo, pueden generar varios problemas, como contaminación de las aguas subterráneas, así como de suelo además de la emisión de olores [1], lo que plantea preocupación ambiental. En Ecuador entre los distintos tipos de residuos se encuentran los de la *Solanum tuberosum*, conocida como papa chola, que en lugar de desecharse podrían ser aprovechados de diferentes maneras. En esta investigación se plantea como hipótesis la posibilidad de obtener nanocelulosa a partir de la cáscara de la solanum. Para corroborar la hipótesis, se tomó muestras de residuos de la cáscara, la cual se analizó para determinar el contenido de humedad, así como de celulosa, luego se sometió a una hidrólisis ácida para obtener la nanocelulosa, se trabajó con temperaturas de 50 y 70°C durante 50 minutos y concentraciones de ácido sulfúrico de 4 y 6 mol/litro. Todos los ensayos se realizaron por duplicado. Se realizó un análisis por espectroscopía infrarroja de la cáscara de papa y del producto obtenido, en el último caso también se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido para determinar el tamaño y morfología. El porcentaje de humedad de la cáscara de solanum fue del 86,1%, mientras que el porcentaje de celulosa fue del 22,2%. El espectro infrarrojo mostró las señales características de la nanocelulosa, bandas alrededor de 3335,73 cm<sup>-1</sup> correspondiente a los grupos O-H, a 1367,55 cm<sup>-1</sup> debida a los grupos C-CH<sub>3</sub>, a 2917,47 cm<sup>-1</sup> de los grupos C-H y a 1160,16cm<sup>-1</sup> de los grupos C-O. El análisis por microscopía electrónica de barrido mostró nanopartículas con diámetros entre 30 y 60 nm. Se concluye que las condiciones experimentales más favorables para obtener nanocelulosa es una hidrólisis acida con ácido sulfúrico 6 mol/litro y una temperatura de 50 °C.

#### Referencias

- 1) Luo, H.; Cheng, Y-; He, D.; Yang, E., *Sci. Total Environ.* **2019**, 668, 90–103.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### UNA NUEVA FIGURA DE MÉRITO PARA EVALUAR EL FACTOR DE INCREMENTO SERS DE AGREGADOS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

Mercadal Pablo A, Encina Ezequiel R y Coronado Eduardo A.

INFIQC-CONICET; Dpto. de Fisicoquímica-FCQ-UNC, Córdoba, Argentina

Pabloagustinmercadal@gmail.com

#### Introducción

Los agregados de nanopartículas de oro (Au NPs) son una de las nanoestructuras más empleadas como sustratos coloidales en la espectroscopia SERS (del inglés, Surface Enhanced Raman Spectroscopy), principalmente debido a su capacidad para generar enormes incrementos de campo cercano. Sin embargo, las definiciones disponibles para determinar el factor de incremento (FI) tales como AEF (del inglés, Analytical Enhancement Factor), entre otras; presentan limitaciones importantes para describir adecuadamente el desempeño cuantitativo y calidad de plataformas SERS. En esta contribución, se presenta una nueva figura de mérito denominada Factor de Incremento de la Concentración Activa (FICA) para evaluar el FI SERS de agregados de Au NPs. Los valores obtenidos de FICA se comparan con los de AEF y cálculos teóricos de factor de incremento (EFEF, del inglés, Electromagnetic Field Enhancement Factor).

#### Resultados

La clave de esta nueva figura de mérito es calcular la concentración activa SERS de moléculas ( $C_{\text{SERS activa}}$ ) que contribuyen significativamente a la señal SERS. Los experimentos se efectuaron induciendo la agregación, con un muy bajo grado de funcionalización, de Au NPs de  $55 \pm 5$  nm de diámetro mediante interacciones con diferentes concentraciones ( $10^{-9}$ - $10^{-12}$ M) de dopamina (DA). La simulación electrodinámica de los espectros de extinción de los respectivos agregados de Au NPs permitió, mediante una nueva expresión analítica, determinar las fracciones y concentraciones de las estructuras predominantes (monómeros, dímeros y trímeros). Considerando que en promedio 1 molécula de DA localizada en la región interpartícula es la que contribuye a el incremento SERS de cada agregado se determinó la  $C_{\text{SERS activa}}$ . Los valores obtenidos están en el orden picomolar, independientemente de la cantidad de DA agregada. Utilizando los resultados de  $C_{\text{SERS activa}}$  se calculó el FICA para cada condición experimental resultando en un valor constante (del orden  $10^{10}$ ), en excelente acuerdo con cálculos de EFEF. En contraste, los valores de AEF varían para las mismas condiciones experimentales en ordenes de magnitud, ya que dependen en gran medida de la concentración analítica de DA.

#### Conclusiones

Los resultados presentados indican que FICA constituye una figura de mérito más rigurosa que AEF para determinar el FI. Además, el hecho que los valores de FICA muestren un excelente acuerdo con los cálculos de máximo incremento teórico de EFEF demuestra que FICA permite hacer comparaciones directas con los cálculos teóricos.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### LABORATORIO DE ABSORCIÓN DE RAYOS X: CARACTERÍSTICAS, CAPACIDADES Y ACCESO

Mizrahi Martín<sup>1</sup>, Quiroga Argañaraz María Pía<sup>1</sup>, Silveira Joaquín<sup>1</sup>, Jori Khalil<sup>1</sup>, Devida Juan<sup>1</sup>, Pschunder Fernando<sup>1</sup>, Canteros Rodolfo<sup>1</sup>, Santandreu Fernanda<sup>1</sup>, Giovanetti Lisandro<sup>1</sup>, Andrini Leandro<sup>1</sup>, Ramallo-López José<sup>1</sup> y Requejo Félix<sup>1</sup>

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), diag. 113 y 64 S/N, CP 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina  
mizrahimd@gmail.com

La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) es una técnica químicamente selectiva, que permite obtener información, en principio, relacionada con las características electrónicas y estructurales de muestras sólidas, líquidas o gaseosas. A pesar de las virtudes que presenta esta técnica, la misma no está ampliamente difundida, y posiblemente esto sea debido a que dichas medidas sólo podían realizarse en grandes laboratorios del extranjero con fuentes de radiación de sincrotrón. Desde hace unos años este tipo de experimentos pueden ser realizados en nuestro país a través del equipamiento *in house* disponible en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, CONICET-UNLP, La Plata), siendo el único que existe en el hemisferio sur. Este equipamiento permite realizar tanto medidas en la región cercana al borde de absorción (XANES), así como en la región extendida del espectro (EXAFS), en una franja de energías que van desde los 5 a 25 keV, lo que permite estudiar elementos que van desde el Ti hasta el Pb, así como todos los lantánidos. Mediante la espectroscopía XANES es posible determinar el estado químico del elemento absorbente (estado de oxidación, densidad electrónica de estados desocupados, simetría del sitio), en forma químicamente selectiva. Por otra parte, la región EXAFS del espectro brinda información que permite determinar el orden de corto alcance de cada uno de los elementos presentes en la muestra, esto es, la estructura atómica cercana al átomo absorbente (cantidad y tipo de vecinos, distancias interatómicas y grado de desorden de la estructura). Esta técnica resulta especialmente apropiada para el estudio de materiales nanoestructurados, amorfos y superficies, donde otras técnicas, como la difracción de rayos X, presentan limitaciones o no son adecuadas para brindar información sobre los aspectos estructurales de la muestra. En este trabajo se presentan diferentes ejemplos usando sistemas sencillos para demostrar las capacidades de las técnicas XANES y EXAFS, su versatilidad respecto al tipo de muestras que pueden ser estudiadas, y los aspectos electrónicos y estructurales que pueden ser determinados.



**Figura 1.** Laboratorio de absorción de rayos X del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP-CONICET).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOPARTÍCULAS CORE-SHELL DE SÍLICE Y ORO: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN E INTERACCIÓN CON SENSIBILIZADORES

Joaquín E. Martínez Porcel<sup>1</sup>, Valeria B. Arce<sup>2</sup>, Sandra Churio<sup>3</sup>, Sergio E. Moya<sup>4</sup> y Daniel O. Mártire<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) y Universidad Nacional de La Plata (UNLP). La Plata, Argentina.

<sup>2</sup> Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp) and UNLP, Argentina.

<sup>3</sup> Instituto de Investigaciones Físicas de Mar del Plata (IFIMAR) y UNMDP. Argentina.

<sup>4</sup> Centro de Investigaciones Cooperativas en Biomateriales, CIC biomaGUNE, San Sebastian, España.

[jmartinezporcel@inifta.unlp.edu.ar](mailto:jmartinezporcel@inifta.unlp.edu.ar)

#### Introducción

Debido a la Resonancia Localizada Superficial del Plasmón (LSPR), las nanopartículas metálicas (NPs) pueden interactuar intensamente con moléculas orgánicas adyacentes a través de diferentes mecanismos.<sup>1</sup> El incremento del rendimiento cuántico del triplete de fotosensibilizadores orgánicos en los alrededores de las NPs metálicas pueden conducir al proceso conocido como producción de oxígeno singlete aumentada por metales, el cual puede ser aprovechado para tratamiento de tumores en la terapia fotodinámica.<sup>2</sup> En este trabajo mostraremos la síntesis y caracterización de nanopartículas de sílice con revestimiento de oro (SiO<sub>2</sub>@Au), el estudio de la interacción de estas NPs con los diferentes estados energéticos de los fotosensibilizadores Riboflavina (Rf), Rosa de Bengala (RB) y Azul de Metileno (MB) y la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS).

#### Resultados

Las nanopartículas fueron caracterizadas por DLS, potencial- $\zeta$ , TEM, XPS, espectroscopía UV-vis. Se estudió la interacción entre estas NPs y el estado fundamental, estado excitado singlete y estado excitado triplete de los colorantes por espectroscopía UV-vis, de fluorescencia y Laser Flash Fotólisis (LFP). También se utilizó la técnica de Resonancia Paramagnética de Electrones (EPR) para estudiar la generación de ROS (OH· y <sup>1</sup>O<sub>2</sub>).

#### Conclusiones

Todos los colorantes se adsorben sobre las nanopartículas, preferentemente sobre las NPs SiO<sub>2</sub>, indicando una mayor afinidad por los grupos silanoles que por las regiones metálicas. En las muestras con Rf y NPs SiO<sub>2</sub>@Au, los resultados de LFP mostraron un incremento (leve) en la generación del triplete (<sup>3</sup>Rf\*). Sin embargo, los espectros de EPR evidenciaron una disminución en la formación de radical OH· y <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, posiblemente como consecuencia de quenching por parte de las partículas metálicas.

#### Referencias Bibliográficas

1) Morton, S. M., Silverstein, D. W. & Jensen, L. Theoretical Studies of Plasmonics using Electronic Structure Methods. *Chem. Rev.*, **2011**, 111(6), 3962–3994.

2) Planas, O., Macia, N., Agut, M., Nonell, S. & Heyne, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2762–2768.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MORFOLOGÍAS AUTOENSAMBLADAS EN SECUENCIA JERÁRQUICA DE ÓXIDO DE CERIO, SINTETIZADAS POR EL MÉTODO HIDROTÉRMICO

Suarez Anzorena Rosario<sup>1</sup>, Muñoz Fernando<sup>1</sup>, Bonelli Pablo<sup>2</sup>, Cukierman Ana Lea<sup>2,3</sup> y Larrondo Susana<sup>2,4</sup>.

1 DEINSO, UNIDEF, CONICET, MINDEF, J.B. de La Salle 4397, B1603ALO, Villa Martelli, Bs As, Argentina

2 ITAPROQ-CONICET, UBA, Ciudad Universitaria, Bs As, Argentina

3 UBA, FFyB, Dpto. de Tecnología Farmacéutica, Junín 956, C1113AAD, Bs As, Argentina

4 3iA, UNSAM, Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, 1650, San Martín, Bs As, Argentina

fmunoz@citedef.gob.ar

#### Introducción

La síntesis hidrotérmica permite obtener morfologías controladas mediante el agregado de agentes directores de estructura, usando condiciones de temperatura y presión de reacción más suaves. En este trabajo se presenta el estudio sistemático que tienen las condiciones de síntesis sobre nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> sin el uso de dichos agentes directores.

#### Resultados

Los resultados obtenidos muestran que la secuencia de autoensamblado (barra-moño-esfera) [1] es altamente dependiente del estado de oxidación del catión de cerio utilizado en la solución precursora. Mientras que la variación de otros parámetros como tiempo o temperatura de reacción y relación molar entre los reactivos (urea/Ce<sup>3+</sup>) presentan un leve efecto sobre las propiedades resultantes.

Las micrografías SEM indican que la disminución de la relación molar Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> permite y facilita que la secuencia de autoensamblado se observe de manera completa, obteniéndose altas áreas específicas y en aumento con el contenido de Ce<sup>4+</sup> (89-142 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

#### Conclusiones

Se ha logrado reportar por primera vez un control morfológico de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> con alta área específica sin el uso de agentes directores de estructura y a través de una síntesis verde.

#### Referencias

1) Coelfen, H., Antonietti, M., "Mesocrystals and Nonclassical Crystallization", J. Wiley and Sons, 2008, Cap 11.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ADSORCIÓN DE SUSTANCIAS DE USO FARMACÉUTICO EN SISTEMAS ACUOSOS UTILIZANDO MATERIALES CARBONOSOS

**Onaga Medina Florencia<sup>1\*</sup>, Avena Marcelo<sup>2</sup>, Parolo María<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>CITAAC, CONICET-Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400 (8300) Neuquén. <sup>2</sup>INQUISUR, Departamento de Química, CONICET-Universidad Nacional del Sur. Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca.  
[f.onagamedina@comahue-conicet.gob.ar](mailto:f.onagamedina@comahue-conicet.gob.ar)

El presente trabajo se enfoca en el empleo de un material nanoparticulado obtenido por oxidación química de un grafito de fuente natural (Gr), aplicando el método de Tour<sup>1</sup>, para la remoción por adsorción de cafeína (CF) de matrices acuosas. A fin de optimizar su separación mediante la aplicación de un campo magnético, el material así obtenido (GO) fue también magnetizado con nanopartículas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2</sup>. Se mezclaron en diferentes proporciones para obtener tres nanomateriales magnéticos (GO\_MAG1, GO\_MAG2 y GO\_MAG3), que poseen las tres siguientes relaciones de masas de GO: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente: 1:5; 1:2,5 y 1:0,5.

Entre los ensayos de caracterización realizados, los diagramas de DRX evidencian modificaciones en la estructura del Gr luego de la oxidación. Sin embargo, las áreas superficiales BET tanto del Gr como del GO no sufrieron modificaciones producto del tratamiento oxidativo, obteniéndose valores de 4,57 y 5,36 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. La eficiencia en la oxidación del material pudo demostrarse a partir de diferentes técnicas de caracterización. Mediante espectroscopia IR se detectaron grupos funcionales oxigenados presentes en GO: -OH (3430 cm<sup>-1</sup>); C=O (1716 cm<sup>-1</sup>); C=C (1576 cm<sup>-1</sup>); C-OH (1356 cm<sup>-1</sup>); C-O-C (1173 cm<sup>-1</sup>). En el caso de los materiales magnetizados se observaron bandas de absorción IR de Fe-O (575 cm<sup>-1</sup>) correspondientes a la magnetita incorporada. Los resultados de TGA también aportaron evidencias respecto de la presencia de grupos oxigenados en el GO. En dicho material se identificaron tres etapas: en la primera se eliminó agua y grupos oxigenados más lábiles, luego los grupos oxigenados más estables y por último la degradación final con una pérdida de masa de 45% entre 450-550°C. En cambio, en el Gr se confirma su alta estabilidad térmica cuya descomposición comienza a los 500°C, perdiendo alrededor del 97% de masa al alcanzar los 800°C. A su vez, las determinaciones de los potenciales z tanto del Gr y GO, mostraron valores negativos en el intervalo de pH analizado (2-11), siendo los mayores potenciales los correspondientes al GO. Todos estos resultados permiten verificar oxidación del Gr.

En lo que respecta a la adsorción de CF, la capacidad de adsorción a pH 5 y 22±1°C de Gr fue superada ampliamente por el material oxidado GO, alcanzando valores de 34,12 y 80,45 mg g<sup>-1</sup> respectivamente. Sin embargo, para las tres magnetizaciones realizadas no se logró alcanzar valores semejantes al de GO: 19,06 mg g<sup>-1</sup> (GO\_MAG3) > 6,05 mg g<sup>-1</sup> (GO\_MAG2) > 4,96 mg g<sup>-1</sup> (GO\_MAG1), en todos los casos trabajando con concentraciones de sólido de 500 mg L<sup>-1</sup>. Las diferencias en las capacidades de adsorción de CF para el adsorbente GO pueden atribuirse principalmente a la interacción de dicha molécula con los grupos oxigenados generados por la oxidación. Así también, los ensayos de adsorción realizados con los materiales magnetizados pueden sugerir que la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> podría ocupar algunos sitios activos de los materiales oxidados, disminuyendo así la posibilidad de presentar interacciones con la CF.

#### Referencias

1. Marcano, D. C. *et al.* *ACS Nano* 4, 4806-4814 (2010).
2. Ye, N., Xie, Y., Shi, P., Gao, T. & Ma, J. *Mater. Sci. Eng. C* 45, 8-14 (2014).



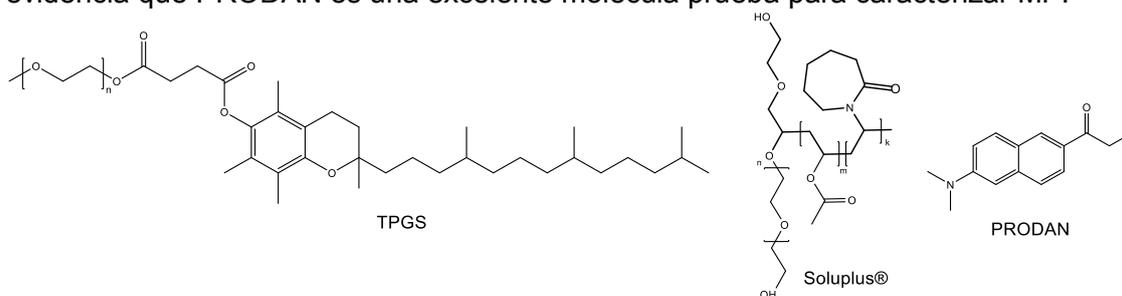
## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LA MOLECULA PRODAN COMO VALIOSA HERRAMIENTA PARA CARACTERIZAR MICELAS POLIMERICAS

Orellano María Soledad<sup>1</sup>, Chiappetta Diego<sup>2</sup>, Silber Juana J.<sup>1</sup>, Falcone R. Dario<sup>1</sup>,  
Correa N. Mariano<sup>1</sup>

1. Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS), CONICET.
2. Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica.  
morellano@exa.unrc.edu.ar

6-propionil-2-dimetilaminonaftaleno (PRODAN) es una molécula fluorescente extremadamente sensible a la polaridad/polarizabilidad y capacidad de formar puente de hidrógeno del microambiente.<sup>1</sup> Se ha utilizado ampliamente como molécula prueba para estudiar sistemas organizados, como vesículas y micelas inversas. Sin embargo, su empleo en la caracterización de otros sistemas, tales como las micelas poliméricas (MP), ha sido escasamente estudiado. Las MP son agregados formados por el autoensamblado de polímeros anfifílicos en agua. Estas han mostrado grandes atributos para ser utilizadas como sistemas de administración de fármacos.<sup>2</sup> Este trabajo propone estudiar el uso de la molécula PRODAN para caracterizar MP. Para ello, se eligieron dos polímeros sintéticos: succinato de D- $\alpha$ -tocoferil polietilenglicol 1000 (TPGS) y polivinilcaprolactama-acetato de polivinilo-polietilenglicol 6000 (Soluplus®) para formar en agua sistemas micelares modelo. Se obtuvo la concentración micelar crítica (CMC) de ambos sistemas mediante medidas de tensión superficial, coincidiendo con los valores reportados. Los estudios de espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario y resuelta en el tiempo de PRODAN revelaron que la molécula se incorpora por completo en las micelas TPGS y Soluplus® cuando la concentración excedió  $9,9 \times 10^{-4}$  M y  $2,1 \times 10^{-5}$  M, respectivamente. Además, PRODAN detectó un ambiente menos polar en las micelas Soluplus®. Se realizaron estudios del corrimiento del máximo de emisión al excitar PRODAN al rojo del máximo de la banda de absorción (REES), los que indicaron que las micelas Soluplus® proveen un medio más fluido que las micelas de TPGS. Finalmente, se calculó el parámetro de polaridad  $E_T(30)$  para ambos tipos de micela, que confirmó que las micelas de Soluplus® exhiben un ambiente menos polar que las TPGS. Los resultados encontrados permiten comprender como es el microentorno que ambos sistemas ofrecen para solubilizar un dado fármaco, lo que evidencia que PRODAN es una excelente molécula prueba para caracterizar MP.



#### Referencias

- 1) Moyano, F. y col. *J Phys Chem B*, **2006**, 110 (24), 11838–11846.
- 2) Cagel, M. y col. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **2017**, 113, 211-228.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INTERCAMBIO DE LIGANDOS EN NANOTRIÁNGULOS DE ORO SINTETIZADOS POR REDUCCIÓN DE Au(III) CON TIOSULFATO

Otero, Camila<sup>1</sup>; Boggan Simal, Guillermina<sup>1</sup>; Huergo, María Ana<sup>1</sup> y Vericat, Carolina<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INIFTA (UNLP-CONICET), diagonal 113 y 64 S/N, C. P. 1900 La Plata, Argentina  
camilaotero@inifta.unlp.edu.ar

**Introducción.** Los nanotriángulos de Au (AuNTs) son de interés para diversas aplicaciones biomédicas, fundamentalmente para fototerapia plasmónica debido a la importante absorción que presentan el infrarrojo cercano (IRC). Así, mediante procesos no radiativos, estas nanoestructuras permiten convertir de manera eficiente la luz absorbida en calor, produciendo un aumento de temperatura local. Una de las síntesis más prometedoras es la que se basa en la reducción de una sal de Au(III) con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , debido a que permite sintonizar la posición del pico de resonancia de plasmones en el IRC por agregado de una alícuota adicional de la solución de tiosulfato.<sup>1</sup> Sin embargo, como resultado de esta síntesis se obtienen nanoestructuras de Au recubiertas con especies de S reducido (sulfuros, polisulfuros y S elemental), las cuales dificultan la postfuncionalización de AuNTs. Por el contrario, la funcionalización de los AuNTs con un tiol con un grupo funcional hidrofílico, como es el caso del ácido mercaptoundecanoico (MUA), permitiría el anclaje de diferentes biomoléculas por formación de un simple enlace amida. En este trabajo se estudió el efecto del agregado de MUA a una dispersión de AuNTs para evaluar: i) el intercambio de ligandos en AuNTs frenados con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y ii) la posibilidad de sintonizar la posición del pico IRC directamente con el MUA.

**Resultados y Conclusiones.** Los AuNTs frenados con tiosulfato se dejaron en contacto con una solución de MUA durante 24 horas, luego de lo cual se lavaron y se depositaron sobre sustratos inertes (HOPG). Las curvas de voltametría cíclica (VC) mostraron la presencia del pico de desorción reductiva típico de las especies de S reducido. Esto nos permitió concluir que el intercambio de ligandos prácticamente no ocurre en estas condiciones. Por otra parte, a AuNTs sintetizados también con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , los cuales también quedan recubiertos con especies de S reducido, aunque con una menor concentración superficial, se les agregó MUA para frenar la evolución del pico de IRC. Nuevamente, los AuNTs se lavaron y se depositaron sobre HOPG. En este caso las curvas de VC mostraron claramente la presencia de uno o más picos atribuibles a la desorción reductiva del MUA. Asimismo, la posición del pico IRC de los AuNTs se mostró estable en el tiempo. Por tanto, podemos concluir que es posible funcionalizar de manera eficiente los AuNTs con MUA, lo cual permitirá a su vez anclar biomoléculas de interés, tales como proteínas, para las aplicaciones biomédicas buscadas.

#### Referencia bibliográfica

- 1) Huergo, M. A.; Giovanetti, L.; Rubert, A.; Grillo, C.; Moreno, M. S.; Requejo, F.; Salvarezza, R.; C. Vericat, C., *Appl. Surf. Sci.* 2019, 464, 131-139.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Técnica Híbrida SPR-SERS para la colección eficiente de luz y detección molecular

Pedano, María Laura<sup>1\*</sup>, Palma do Carmo, Marciano<sup>2</sup>, Po, Steve<sup>2</sup>, Zhao, Miao<sup>2</sup>, Gutiérrez, Marina<sup>3</sup>, Lee, J. B.<sup>4</sup>, Nan, L.<sup>4</sup>, Reynoso, Andrés<sup>1</sup>, Cortés Emiliano<sup>4</sup>, Maier Stefan<sup>4</sup>, Scarpellini Alberto<sup>3</sup>, Rakovich Aliaksandra<sup>2</sup>, Fainstein Alejandro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> C.A.B., CNEA, CONICET, UNCUYO, Av. E. Bustillo 9500, Bariloche.

<sup>2</sup> Physics Department, King's College London, London, UK.

<sup>3</sup> Facultad Regional Delta, Universidad Tecnológica Nacional, 2804 Campana.

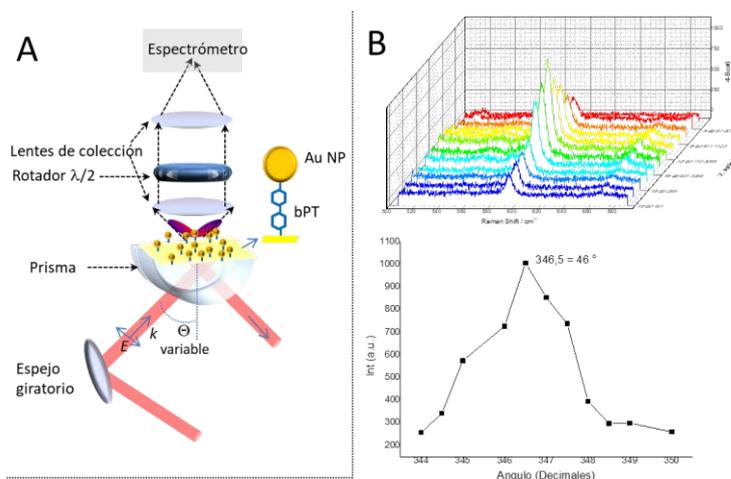
<sup>4</sup> Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU), Munich, Germany.

ml.pedano@cab.cnea.gov.ar

#### Introducción

Presentamos la combinación de técnicas plasmónicas reconocidas por su sensibilidad en detección molecular como son la resonancia de plasmones superficiales (SPR) y la espectroscopía Raman aumentada por superficie (SERS), para el estudio de plasmones superficiales híbridos en sustratos nanoestructurados de oro (Fig A).

El objetivo de este trabajo consiste en formar un híbrido entre ambas técnicas, combinando las ventajas de las mismas, es decir, la eficiencia del acople de la luz incidente en una configuración tipo Krestchmann para SPR, con la magnificación del campo electromagnético en las proximidades de nanopartículas que ofrece SERS, para incrementar la eficiencia de detección molecular.<sup>1</sup> Como antenas plasmónicas híbridas se emplean nanopartículas o nanorods dispersos sobre un film metálico (Fig.A).



A. Esquema de Híbrido SPR-SERS. B. Intensidad Raman vs. Ángulo de Incidencia de SPR.

#### Resultados y Conclusiones

Mostraremos que es factible combinar ambos efectos para tener un máximo de respuesta SERS cuando se incide sobre el sustrato en configuración de SPR al ángulo de mínima reflectividad (mayor acoplamiento del campo lejano) (Fig.B), y que la respuesta de las curvas de reflectividad en función del ángulo de incidencia depende de la densidad de nanoestructuras depositadas sobre el sustrato.

#### Referencias

- 1) Srivastava, S. K.; Li, A; Li, S.; Abdulhalim, I. *J. Phys. Chem. C* , **2016**, 120, 28735 –28742.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOADSORBENTES MAGNÉTICOS FUNCIONALIZADOS CON MICELAS DE SURFACTANTES CONFINADAS Y GRUPOS AROMÁTICOS PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

Peralta Marcos<sup>1</sup>, Mártire Daniel<sup>2</sup>, Parolo María<sup>3</sup> y Carlos Luciano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, PROBIEN (CONICET-UNCo), Buenos Aires 1400, Neuquén (8300), Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA (CONICET-UNLP), Diagonal 113 y 64, La Plata (1900), Argentina.

<sup>3</sup>Centro de Investigaciones en Toxicología Ambiental y Agrobiotecnología del Comahue, CITAAC (CONICET-UNCo), Buenos Aires 1400, Neuquén (8300), Argentina.  
marcos.peralta@probien.gob.ar

**Introducción.** En los últimos años se ha investigado el uso de nanoadsorbentes magnéticos como una alternativa para la remoción de contaminantes orgánicos de matrices acuosas, como hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) y contaminantes emergentes (CECs). En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de magnetita y se las recubrió con una capa híbrida de sílice-surfactante empleando ortosilicato de tetraetilo y cloruro de 3-(trimetoxisilil)propil octadecildimetilamonio (TPODAC) como agente director de estructura. Parte del material así preparado (MMST) fue luego modificado con trimetoxifenilsilano, obteniéndose un adsorbente que además de las cadenas carbonadas del surfactante presenta un grupo fenilo adicional (MMST-Ph). Los materiales fueron caracterizados exhaustivamente y se evaluó su capacidad de remoción de PAHs y CECs en experimentos *batch*.

**Resultados.** La caracterización textural y morfológica de MMST sugiere que consiste en nanopartículas de magnetita recubiertas con una capa híbrida de micelas de TPODAC confinadas de modo covalente a la red de sílice, lo que les confiere un carácter hidrofóbico. Por otro lado, los grupos aromáticos en MMST-Ph estarían enlazados a la superficie externa de la sílice. La modificación orgánica y la presencia de las funciones químicas fue comprobada por TGA y FTIR. Las curvas de magnetización muestran un comportamiento superparamagnético. En ensayos *batch*, el CEC ibuprofeno con MMST presentó una isoterma tipo Langmuir ( $q_{\max} = 78 \text{ mg g}^{-1}$ ), mientras que el PAH antraceno con MMST-Ph ajustó a una isoterma tipo Freundlich ( $K_F = 64,7$ ). En comparación, los nanoadsorbentes preparados mostraron una capacidad de adsorción superior a otros nanomateriales de sílice modificada con organosilanos ( $q_{\max} = 45 \text{ mg g}^{-1}$  para ibuprofeno (1) y  $K_F = 7,3$  para antraceno (2)). Además, ambos nanoadsorbentes pudieron ser exitosamente regenerados con etanol y reutilizados 8 veces consecutivas.

**Conclusiones.** Los nanoadsorbentes sintetizados mostraron una considerable capacidad de remoción de contaminantes orgánicos, fácil separación del medio acuoso una vez usados y posibilidad de regeneración y reutilización múltiples veces.

#### Referencias

- 1) Barczak, M., *Microporous Mesoporous Mater. Netherlands*, **2019**, 278, 354–365.
- 2) Yuan, P., *Langmuir. United States*, **2018**, 34, 15708–15718.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTRATEGIAS PARA EL CONTROL DE LA NATURALEZA QUÍMICA Y EL TAMAÑO DE NANOESPECIES DE Ag CONFINADAS EN ESTRUCTURAS LTA

**Pereyra Andrea<sup>1,2</sup> Moreno Sergio<sup>3</sup>, Basaldella Elena<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidad Tecnológica Nacional, 124 y 60, 1900- La Plata, Argentina.

<sup>2</sup>CINDECA, (CONICET-CIC-UNLP) 47 No 257, B1900 AJK- La Plata, Argentina.

<sup>3</sup>INN, CNEA-CONICET-Centro Atómico Bariloche, S. C. de Bariloche, Argentina.

andreampereyra@yahoo.com

**Introducción.** Las estructuras zeolíticas son reconocidas por su capacidad para alojar y estabilizar cationes y especies oligoméricas metálicas de tamaño subnanométrico. Las propiedades específicas surgen de las variaciones de los estados químicos y de las posiciones de las entidades de plata dispersas en la matriz. En las zeolitas intercambiadas con  $\text{Ag}^+$ , la activación térmica o reducción química son metodologías para lograr la formación de nano-especies en la estructura del sólido. El proceso involucra la transferencia de carga desde el oxígeno, perteneciente a la red del sólido o al agente reductor químico, hacia el orbital 5s de los cationes  $\text{Ag}^+$  [1]. En este trabajo se estudiaron diferentes estrategias para el control de las propiedades de las especies de Ag estabilizadas en una zeolita A sintetizada en nuestro laboratorio. Los resultados de HRTEM y UV-vis corroboraron que existe una correlación entre los niveles de carga de Ag en el sólido (30 y 50% p/p), la incorporación previa de  $\text{NH}_4^+$  (<10% p/p  $\text{Ag}^+$ ) y la metodología de activación o reducción aplicada (90 y 350 °C en aire o en  $\text{N}_2$ ;  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  a 90 °C) con la naturaleza química de las nanoespecies formadas, el tamaño y la distribución de tamaño.

**Resultados y Conclusiones.** Todas las muestras exhibieron una señal en el rango de absorción 200-250 nm asignada a cationes  $\text{Ag}^+$  y bandas correspondientes a los clusters de  $\text{Ag}_m^{n+}$  ( $\lambda \approx 270$  nm). El incremento de  $\text{Ag}^+$  generó un desplazamiento de estas señales UV hacia longitudes de onda más altas, atribuido a cambios en el nivel de interacción con la estructura o a su localización dentro de las cajas zeolíticas.

En la superficie de las zeolitas tratadas se observaron nanopartículas redondeadas. El tratamiento térmico en aire produjo  $\text{Ag}^0$  ( $\lambda \approx 400$ -500 nm) coexistiendo con una pequeña fracción de nano- $\text{Ag}_x\text{O}_y$ . La reducción química produjo mayoritariamente nano- $\text{Ag}_2\text{O}$ . La reducción térmica en  $\text{N}_2$  fue la más efectiva para producir  $\text{Ag}^0$ , ya que un exhaustivo análisis de las imágenes reveló sólo algunas nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{O}$  aisladas.

El diámetro de las partículas y su distribución de tamaño dependieron de la carga de  $\text{Ag}^+$  y de la temperatura de tratamiento. Las muestras de baja carga de  $\text{Ag}^+$  tratadas a 90 °C presentaron el menor diámetro, siendo de 3 nm para las previamente intercambiadas con  $\text{NH}_4^+$  y de 4 nm para las activadas en  $\text{N}_2$ . El aumento de  $\text{Ag}^+$  y de la temperatura produjo un aumento del diámetro hasta 17 nm y una distribución de tamaño más ancha, exhibiendo una señal a  $\lambda \geq 500$  nm atribuida a la presencia de aglomeraciones.

Finalmente, determinar las condiciones operativas para el control de las especies de Ag conduciría a optimizar la eficiencia de los procesos de adsorción por complejación del tipo  $\pi$  o, de los catalíticos o antimicrobianos basados en interacciones superficiales.

#### REFERENCIAS

- 1) Cisneros, L. et al., Mic. Mesoporous Mat., **2019**, 283, 25-30.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED SIMPLE EMPLEANDO SALES DE DIAZONIO

Piccoli María Belén<sup>1</sup>, Ferreyra Nancy Fabiana<sup>1</sup>, María Teresa Martínez<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Dpto. Fisicoquímica. FC. Cs. Químicas, UNC-INFIQC (CONICET),<sup>2</sup> CSIC-Instituto de Carboquímica (ICB), Zaragoza.

[belen.piccoli@mi.unc.edu.ar](mailto:belen.piccoli@mi.unc.edu.ar), [nfferreyra@unc.edu.ar](mailto:nfferreyra@unc.edu.ar)

Los nanotubos de carbono presentan propiedades electrónicas únicas que los hacen interesantes para diversas aplicaciones, entre ellas el desarrollo de biosensores electroquímicos. Su uso requiere la obtención de dispersiones coloidales estables y reproducibles, sin embargo, debido a las interacciones de van der Waals, los nanotubos tienden a aglomerarse formando ramilletes. La funcionalización superficial de los nanotubos con sales de diazonio (SD) es un método explotado con la finalidad de mejorar su dispersabilidad en diversos solventes y otorgar a la superficie grupos funcionales aptos para el anclaje de biomoléculas. En este trabajo se funcionalizaron nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) con sales de diazonio provenientes de las aminas aromáticas del ácido 4-aminobenzoico (PABA) y del ácido 4,4-aminofenil butírico (pBut), figura 1. Se discutirán los resultados de la caracterización por espectroscopia FTIR, Raman y termogravimetría para determinar el grado de funcionalización y las propiedades del nanomaterial obtenido. Con la finalidad de aplicar los SWCNT en la modificación de electrodos, se comparan los métodos empleados para optimizar la dispersión de los SWNTC en medio acuoso. Los resultados obtenidos mediante estas técnicas de caracterización permiten concluir que se produjo la funcionalización de los SWCNT incorporando grupos funcionales -COOH sobre las superficies nanoestructuradas. El porcentaje de funcionalización fue mayor para los SWCNT-pBut (25,6 %) respecto a los SWCNT-PABA (21,3 %).

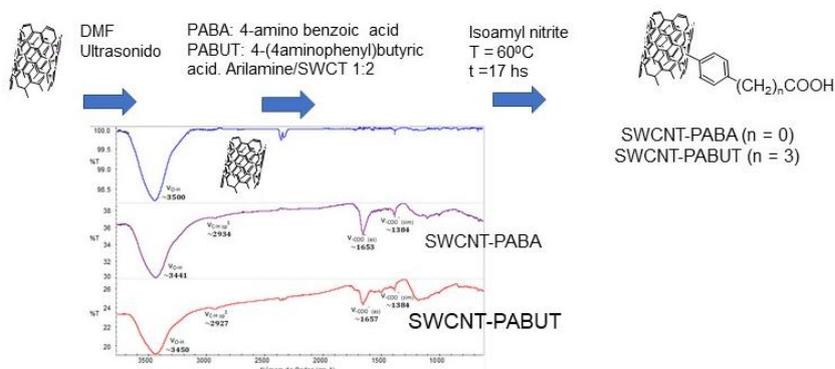


Figura 1: Esquema del método de funcionalización y espectros FTIR de los SWCNT pre y post funcionalización

#### Referencias

- 1) Schirowski M., Frank H., Hirsch A., *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 1- 9



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ENTENDIENDO LA CORRELACIÓN ENTRE FORMACIÓN DE CORONAS PROTEICAS Y FENÓMENOS DE AGREGACIÓN EN NANOPARTICULAS

Agustín S. Picco,<sup>1</sup> Larissa F. Ferreira,<sup>2</sup> Flávia. E. Galdino,<sup>2</sup> Jean-François Berret,<sup>3</sup>  
Mateus Borba Cardoso<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP-CONICET, Diag. 113 y 64, 1900, La Plata, Argentina. <sup>2</sup>Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), 13083-970, Campinas, Brazil. <sup>3</sup>Matière et Systèmes Complexes, UMR 7057 CNRS Université Denis Diderot Paris-VII, Bâtiment Condorcet, 10 rue Alice Domon et Léonie Duquet, 75205 Paris, France.  
Email: apicco@inifta.unlp.edu.ar / piccoag@gmail.com

#### Introducción

La nanomedicina ha mostrado un avance excepcional en las últimas décadas gracias a la capacidad que tienen los nanomateriales de aumentar la biocompatibilidad de fármacos de alta toxicidad, encapsular agentes de contraste y direccionar fármacos a órganos específicos, entre otras funciones y potencialidades. En paralelo a este gran crecimiento, la nanomedicina enfrenta grandes desafíos que condicionan su transferencia a la clínica médica. En particular, la formación de coronas de proteínas sobre nanopartículas (NPs) dispersas en fluidos biológicos (ej. plasma), afecta radicalmente la interacción de NPs con sistemas biológicos, modificando su destino y performance. Además, al modificar las propiedades coloidales, la corona proteica puede inducir o prevenir la agregación de NPs.

Frecuentemente, los estudios que examinan la interacción NP-proteína aplican esquemas de titulación y utilizan concentraciones que distan de las encontradas en fluidos biológicos. En este trabajo, se presenta un enfoque alternativo, basado en la aplicación del *método de las variaciones continuas* al estudio de la interacción de NPs (de sílica, SNPs) y diferentes proteínas o fuentes de proteínas como BSA, lisozima,  $\gamma$ -globulina bovina (BGG) o FBS mediante DLS, SAXS y cryo-TEM.

#### Resultados y Conclusiones

El enfoque mencionado permite mapear, a lo largo de varios ordenes de magnitud de concentraciones, la formación de coronas proteicas y/o la presencia de agregación (parcial o masiva). En todos los casos evaluados se observa un fuerte componente electrostático en las interacciones (ya sea repulsivo o atractivo). Por ejemplo, mientras que la BSA ( $pI \sim 4.7-5.6$ ) induce formación de coronas proteicas en las SNPs a baja fuerzas iónicas ( $I$ ) y dispara la agregación de estas a alta  $I$  (fisiológicas), la lisozima ( $pI \sim 11.4$ ) induce siempre agregación, aunque de manera más intensa a baja  $I$ . Por otro lado, la naturaleza de los agregados depende de la proteína utilizada (así como también con  $I$ ). Por ejemplo, mientras que para el caso SNP-lisozima se observan agregados de tipo fractal de masa, de la interacción SNP-BGG derivan agregados compactos con superficies fractales. Por otro lado, en las mezclas SNP-FBS se observa mínima agregación a baja  $I$  y agregados de naturaleza diversa (fractales de masa y superficie) dependiendo de la relación de concentraciones en las mezclas.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SINTESIS Y CARACTERIZACION FOTOFISICA DE NANOPARTICULAS DE CdSe EN SOLUCION ACUOSA Y MEDIO MICROHETEROGENEO

Grandi Selene<sup>1</sup>, Roodney Carrillo<sup>2</sup>, Arévalo Fernando<sup>2</sup>, Porcal Gabriela<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Grupo de Fotoquímica. Departamento de Química Facultad de Ciencias Exactas, Fisicoquímicas y Naturales, UNRC. IITEMA, CONICET-UNRC, Agencia Postal No. 3 (5800), Río Cuarto, Argentina.

<sup>2</sup> Grupo de electroanalítica (GEANA). Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas, Fisicoquímicas y Naturales, UNRC. IDAS, CONICET-UNRC, Agencia Postal No. 3 (5800), Río Cuarto, Argentina.

*email:* gporcal@exa.unrc.edu.ar

**Introducción.** Las nanopartículas semiconductoras o puntos cuánticos (QDs) presentan propiedades fotofísicas muy interesantes debido a su pequeño tamaño nanométrico y el subsecuente efecto de confinamiento cuántico. Los QDs del grupo II-VI presentan grandes coeficientes de extinción molar, alta fotoestabilidad, espectros de absorción amplios y espectros de emisión estrechos sintonizables con su tamaño, lo que las hace atractivas para su estudio en diversas aplicaciones como sensores químicos, fotocatalisis, optoelectrónica y marcado celular, entre otras. Debido a su alta relación superficie/volumen, las propiedades de la superficie afectan significativamente las propiedades ópticas de las nanopartículas. En este trabajo se presenta una síntesis sencilla de QDs de CdSe en solución acuosa y en micelas inversas de AOT. Se estudió el efecto de la encapsulación orgánica sobre las propiedades fotofísicas de las mismas.

**Resultados y Conclusiones.** Se obtuvieron QDs de CdSe estables en solución acuosa y en micelas inversas de AOT/n-heptano a  $w = 5$ . Ambas se realizaron en atmósfera libre de oxígeno, a una temperatura controlada de 25 °C. Se evaluaron cómo afectan los cambios en las concentraciones de CdCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S, y el efecto del agente de recubrimiento. Se utilizaron diferentes tioles para recubrir las nanopartículas y conferirles estabilidad y solubilidad en agua. Se realizó la caracterización mediante espectroscopía UV-Visible y fluorescencia estacionaria y resuelta en el tiempo. Se determinó el tamaño por medidas de absorción y por DLS. Las partículas presentan un máximo de absorción debido al plasmón entre 380-450 nm siendo coincidente con el hallado en la literatura (cita). Los espectros de emisión de fluorescencia presentan una banda ancha atribuida a la fluorescencia desde estados trampas en la superficie y, en algunos casos, otra banda de menor intensidad a mayor energía debido a la emisión de borde de banda. Se obtuvo un rendimiento cuántico de fluorescencia mayor cuando se utilizó [Cd]/[Se] = 2/1. A partir de los datos de absorción se obtuvieron los diámetros promedio entre 2 - 5 nm, similares a los obtenidos por DLS. Comparativamente, los QDs de CdSe obtenidos en micelas frente a los obtenidos en medio homogéneo fueron de mayor tamaño y monodispersos.

#### Referencias

- 1) Randa M., *Materialia*, **2019**, 5, 100119.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICO IN SITU DE NANOESTRUCTURAS DE ORO MEDIANTE TÉCNICAS XAFS Y SAXS

Pschunder Fernando<sup>1\*</sup>, Giovanetti Lisandro J.<sup>1</sup>, Huck-Iriart Cristián<sup>2</sup>, Escudero Carlos<sup>3</sup>, Hoppe Cristina E.<sup>3</sup>, Requejo Félix G.<sup>1</sup> y Ramallo-López José M.<sup>1</sup>

1 INIFTA, UNLP-CONICET, Diagonal 113 y 64, CP 1900, La Plata, Argentina.

2 Escuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM, Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

3 ALBA Synchrotron Light Source, Carrer de La Llum 2-26, 08290, Cerdanyola Del Vallés, Barcelona, España.

4 INTEMA, UNMDP-CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ, Mar del Plata, Argentina.

\*fpschunder@inifta.unlp.edu.ar

Los nanohilos de Au ultradelgados (AuNW) han atraído gran interés por sus múltiples potenciales aplicaciones debido tanto a sus propiedades morfológicas como electrónicas. Además, distintos protocolos de síntesis de relativa simpleza se ha reportado utilizando sales de oro y surfactantes en medios orgánicos, generalmente  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y oleilamina (OAm) en hexano, resultando en nanohilos de varias micras de longitud y pocos nanómetros de diámetro (menos de 5 nm). Comparando los distintos protocolos de síntesis, la relación molar OAm/Au aparece como un factor fundamental que guía la síntesis hacia la generación de nanohilos con un alto rendimiento o hacia la producción de nanopartículas esféricas. Además, el efecto de la temperatura (T) de síntesis es un factor a estudiar con mayor detalle como también la estabilidad de las nanoestructuras finales frente al aumento de la temperatura.

En este trabajo presentaremos un estudio in situ de las nanoestructuras de Au generadas durante la síntesis mediante técnicas de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) y absorción de rayos X (XAFS) cambiando, por un lado las relaciones molares de OAm/Au, por otro la temperatura de síntesis, y por último ver la estabilidad de los AuNW con la temperatura. Las medidas SAXS permitieron comprobar que cuando la relación molar OAm/Au es menor a 10, la síntesis evoluciona a nanopartículas de ~2nm de diámetro, mientras que cuando la relación es mayor a 10, se generan hilos de ~1,6 nm de diámetro y varias micras de longitud. Además de acelerar la reacción, el aumento de la temperatura (con una relación de OAm/Au=40) hace que prolifere la producción de nanopartículas de ~10nm de diámetro cuando  $T > 40^\circ\text{C}$ , mientras que por debajo de  $40^\circ\text{C}$  se generan AuNWs con alta eficiencia. Por otro lado, las medidas XAFS en el borde  $L_3$  del Au mostraron cómo cambia la coordinación del Au a medida que se reduce, pasando de Au(III) con coordinación 4 en un complejo planar con la OAm, a Au(I) en un complejo lineal con 2 OAm y luego pasando a Au(0) aumentando la coordinación Au-Au a medida que las nanoestructuras crecen hasta un valor final de ~10. Este proceso de reducción se acelera al aumentar la temperatura. Una vez generados, los AuNW son estables en solución hasta los  $80^\circ\text{C}$ .



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOPARTÍCULAS HUECAS DE $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ PARA BATERÍAS DE IÓN DE LITIO

Rada Evilus<sup>1</sup>, Lima Enio<sup>1</sup>, Ruiz Fabricio<sup>2</sup> y Moreno Sergio<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> INN, CNEA-CONICET-Centro Atómico Bariloche, S. C. de Bariloche, Argentina

<sup>2</sup> CNEA-CONICET-Centro Atómico Bariloche, S. C. de Bariloche, Argentina  
evilus.rada@cab.cnea.gov.ar

#### Introducción

El  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  es de gran interés como material activo para cátodos de baterías de ion de litio debido a su alta capacidad específica, baja toxicidad y abundancia de materia prima[1]. El uso del material masivo presenta problemas de pérdida de capacidad durante el ciclado debido a: 1) descomposición del material en la superficie del electrodo por disolución de  $\text{Mn}^{3+}$  en el electrolito; y 2) degradación estructural debida al cambio de volumen durante la intercalación-desintercalación de  $\text{Li}^+$ . Además, el material masivo exhibe un bajo coeficiente de difusión de  $\text{Li}^+$  (en el orden de  $10^{-10}$ - $10^{-11}$   $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )[2] que limita a la superficie del electrodo el área disponible para el almacenamiento del  $\text{Li}^+$ . Estos problemas pueden abordarse mediante el diseño de nanoestructuras que ofrezcan menores distancias para la difusión del  $\text{Li}^+$ , la formación de una interfaz sólido-electrolito (SEI) más estable y mayor tolerancia a la tensión del cambio de volumen.

#### Resultados y conclusiones

En este trabajo sintetizamos nanopartículas huecas porosas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  por un método de descomposición térmica de precursores órgano-metálicos asistido por surfactantes seguido de tratamiento térmico en aire. Utilizamos  $\text{Li}(\text{acac.})$  y  $\text{Mn}(\text{acac.})_2$  como precursores y oleilamina como solvente y surfactante. Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X y de electrones. La morfología y la microestructura se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Se evaluaron las propiedades electroquímicas del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  como material activo para cátodos mediante ciclado de carga y descarga, voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Obtuvimos nanopartículas huecas porosas con un tamaño promedio de 51 nm y espesor de pared promedio de 13 nm. Las nanopartículas exhiben planos (111) expuestos, lo cual es favorable para la formación de una SEI más estable que evite la degradación estructural del material [3]. La capacidad de descarga es estable evaluada en 140 ciclos con un porcentaje de retención de 85%. Se obtuvo un coeficiente de difusión de  $\text{Li}^+$  de  $3.46 \times 10^{-7}$   $\text{cm s}^{-1}$  posibilitando una mayor velocidad de carga y descarga. Estas propiedades electroquímicas son atribuidas a las características intrínsecas de la nanoestructura porosa hueca.

#### Referencias

- 1) Huang, Y., et al. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 11, 2000997.
- 2) Wu, Y., et al. *Small*, **2012**, 8, 858-862.
- 3) Xiao, Y., et al. *Adv. Sci.*, **2019**, 6, 1801908.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INTERACCIÓN ENTRE PARTÍCULAS FERROMAGNÉTICAS FUNCIONALIZADAS CON AMINOS Y PROTEÍNAS ALIMENTARIAS

Ripetta, Melisa Sol<sup>1</sup> y Barrio, Daniel Alejandro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Río Negro. CIT Río Negro – CONICET.  
mripetta@unrn.edu.ar

La purificación de proteínas es un proceso que puede llevar diversos pasos complejos y costosos. La utilización de nanopartículas ferromagnéticas funcionalizadas contribuye a disminuir estos procesos dado que se separan de soluciones proteicas utilizando un imán. La elección del grupo funcional expuesto en la superficie de la nanopartícula le otorga gran versatilidad. El estudio de las interacciones entre los grupos funcionales y ciertas proteínas target de interés es clave para explicar la unión entre proteínas y nanopartículas funcionalizadas. El objetivo del presente trabajo fue estudiar las interacciones entre proteínas de *Amaranthus cruentus* y partículas ferromagnéticas funcionalizadas con grupos amino. Para ello se partió de una suspensión de proteínas de amaranto (2,5 mg/ml) extraída de harina desgrasada a pH: 9,0 y nanopartículas ferromagnéticas funcionalizadas (18,3 mg/ml). Alícuotas de 500 ul del concentrado proteico se mezclaron con 500 ul de nanopartículas ferromagnéticas recubiertas con tetraetilortosilicato (TEOS) y funcionalizadas con aminopropiltriétoxosilano (APTES) durante 2 horas, pH: 7,0 a 37 °C. A continuación se retiró el sobrenadante, se lavaron las partículas con buffer fosfato 0,1 M pH: 7,03 y diferentes alícuotas de nanopartículas unidas a proteínas se expusieron a diferentes agentes desorbentes, a saber: Urea 8 M; Buffer carbonato/bicarbonato pH 9,8; agua destilada y NaCl 0,4 M. En los sobrenadantes de adsorción se determinó el contenido de proteínas por el método de Bradford. La adsorción de las proteínas a las partículas fue del 74,32 %. La desorción con urea 8 M fue del 56,41 %; con buffer carbonato/bicarbonato 25,51 %; con agua de 3,84 % y con NaCl 0,4 M de 2,83 %. Los resultados sugieren una predominante interacción de tipo puente de hidrógeno dado que la urea fue el desorbente con el que mayor cantidad de proteínas pasaron a solución. El buffer alcalino desorbió una fracción importante de proteínas, pudiendo estar asociado a un cambio en la carga de los grupos amino de las proteínas y de las nanopartículas, disminuyendo su interacción. En conclusión, Las nanopartículas ferromagnéticas funcionalizadas con grupos aminos fueron eficientes para purificar proteínas a partir de extractos de harina desgrasada de *Amaranthus cruentus*. La interacción entre proteínas de Amaranto y las nanopartículas usadas sería mayoritariamente a través de puentes de hidrógeno, mientras que el porcentaje de interacciones de tipo electrostáticas sería muy bajo.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOCUBOS MAGNÉTICOS DE OXÍDO DE HIERRO CARGADOS CON FENALENONA PARA SU USO EN DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES

María Belén Rivas Aiello<sup>1</sup>, Gabriel Lavorato<sup>1</sup>, Mariano H. Fonticelli<sup>1</sup>, Daniel O. Mártire<sup>1</sup>, Carolina Vericat<sup>1</sup>.

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, Argentina.  
belenra@inifta.unlp.edu.ar

Los desechos de agua de las industrias textiles suelen ser difíciles de tratar con los métodos tradicionales debido a la presencia de colorantes. El 70% de éstos son colorantes azoicos, los que son difíciles de degradar por su compleja estructura y naturaleza sintética<sup>1</sup>. Estos tintes pueden producir toxicidad y posibles efectos mutagénicos y cancerígenos<sup>2</sup>. En este trabajo se desarrollaron nuevos nanomateriales magnéticos basados en óxido de hierro cargados con fenalenona (PN), un agente fotoactivo con alto rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete, con el objetivo de mejorar el tratamiento de aguas contaminadas. La ventaja de emplear nanomateriales magnéticos es que es posible removerlos rápidamente por decantación magnética<sup>4</sup>.

Se sintetizaron nanocubos magnéticos (NCM) de óxido de hierro de 20 nm de arista y con recubrimiento hidrofóbico por descomposición térmica en fase orgánica<sup>3</sup>. Para preparar partículas dispersables en agua cargadas con la PN se recubrieron los NCM con el polímero anfifílico poli(anhídrido maleico-alt-1-octadeceno) (PMAO), formando estructuras autoensambladas que se dispersaron exitosamente en buffer borato de sodio. Los nanocubos hidrofóbicos son encapsulados por las cadenas no polares del polímero, permitiendo así la incorporación de la fenalenona, una molécula altamente apolar, en la parte hidrofóbica de los ensamblados.

Se procedió a la degradación de un contaminante modelo de la industria textil, el colorante negro amido 10B, en presencia y ausencia de los ensamblados, cargados o no con la fenalenona. Los ensayos de irradiación se llevaron a cabo en un fotorreactor con una longitud de onda de 350 nm. La degradación del contaminante se siguió por espectroscopía UV-visible. Se observó una disminución en la absorción del colorante en presencia de los ensamblados cargados con la molécula fotoactiva, fenómeno que no se percibió en los experimentos blanco en ausencia de los ensamblados, o en presencia de los ensamblados no cargados con la fenalenona.

#### Referencias

- 1) Maas R, Chaudhari S, *Process Biochem.*, **2005**, 40, 699–705.
- 2) Chang J, Chou C, Lin Y, Lin P, Ho J, Hu TL. *Water Res* **2001**; 35:2841–50
- 3) Sun S, Zeng H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8204–8205.
- 4) Lassenberger A, Bixner O, Gruenewald T, Lichtenegger H, Zirbs R, Reimhult E. *Langmuir*, **2016**, 32, 4259–4269.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTABILIDAD DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EN MEDIOS EN LOS QUE PUEDEN OXIDARSE: IMPLEMENTACIÓN DE LA TEORÍA DE POTENCIALES MIXTOS PARA DIFERENTES DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS

Robledo Candia Leonardo\*; Álvarez Manso, María a.; Rubert, Aldo; Fonticelli, Mariano.

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Diag. 113 esquina 64, La Plata (1900), Buenos Aires, Argentina

\*leonardorobledo@quimica.unlp.edu.ar

#### Introducción

La estabilidad de las nanopartículas en ambientes en los que pueden oxidarse a través de procesos electroquímicos ha sido modelada introduciendo el exceso de potencial químico, considerando la curvatura de las partículas a través de la ecuación de Gibbs-Thomson y utilizando la energía libre superficial de los metales masivos. Esto conduce a potenciales de electrodo (reversibles) menores a medida que disminuye el diámetro, para el caso de partículas esféricas. Por lo que se desarrollaría una maduración electroquímica de Ostwald: las partículas de mayor tamaño crecerán a expensas de la oxidación de las más pequeñas. Este proceso fue modelado por Schröder y colaboradores mediante la teoría de potenciales mixtos y el desarrollo lineal de la ecuación de Butler-Volmer para sobrepotenciales bajos (1). Los resultados informados son correctos, puesto que se aplican a sólo dos partículas, ambas con diámetros de decenas de nanómetros.

#### Resultados y Conclusiones

En este trabajo presentamos un planteo formal utilizando la teoría de potenciales mixtos, ambos sumando exponenciales en la ecuación de Butler-Volmer y considerando conjuntos de partículas con diferentes distribuciones de tamaños. A partir de las ecuaciones deducidas y de simulaciones, demostramos que el potencial mixto de una dispersión de nanopartículas, en una solución conteniendo los iones metálicos, dependerá tanto de la media de los diámetros, como de un parámetro que tenga en cuenta su dispersión. Hemos analizado diferentes situaciones (tamaños y desviaciones estándar), para distribuciones continuas (normal y log-normal) y discretas (distribuciones artificiales generadas mediante simulación).

Demostramos que en todos los casos se espera que el potencial mixto presente un comportamiento Nernstiano. Además, se demuestra la necesidad de caracterizar al conjunto de nanopartículas mediante dos estadísticos: uno que dé cuenta del tamaño medio, y otro que contenga información sobre la distribución de tamaños. Respecto de la validez de la aproximación lineal para la ecuación de Butler-Volmer, encontramos que es apropiada para un conjunto limitado de combinaciones de los estadísticos que describen las distribuciones: (a) partículas relativamente grandes (de decenas de nanómetros o mayores) y/o (b) distribuciones de tamaños muy estrechas, las que no suelen encontrarse en muestras reales.

#### Referencias

- 1) Schröder, A. y col., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 12274-12280



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INTERACCION DE NANOPARTICULAS MAGNÉTICAS QUE CONTIENEN GRUPOS AMINOS CON MODELOS DE BIOMEMBRANAS

Salas, Santiago D.<sup>1</sup>, Selzer, Solange M.<sup>2</sup>, Ferreyra, Nancy F.<sup>2</sup>, Vico, Raquel V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica, <sup>2</sup>Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET).  
[santiago.salas@unc.edu.ar](mailto:santiago.salas@unc.edu.ar)

El uso de nanopartículas (NP) magnéticas (MNP) se ha incrementado enormemente en los últimos años debido a su creciente uso en aplicaciones biomédicas, sensado, remediación ambiental, entre otros. Debido a la diseminación de estos nanomateriales en el ambiente, es necesario evaluar su potencial toxicidad. Esto puede realizarse a través del estudio de la interacción de NP con las membranas celulares. El estudio de la interacción de las NP con organismos o en células es complejo y se dificulta discernir los factores moleculares y supramoleculares que modulan la interacción NP-biointerfase y determinan su toxicidad. El empleo de modelos de biomembranas, como las monocapas de Langmuir, es una técnica de relevancia para evaluar cómo ocurren las interacciones a nivel molecular y supramolecular en sistemas NP-biointerfases. En nuestro laboratorio hemos sintetizado diferentes NP, con diferentes agentes estabilizantes, y hemos evaluado su interacción con modelos de biomembranas empleando para ello monocapas de Langmuir constituidas por diferentes tipos de lípidos.<sup>1,2</sup>

En este trabajo presentamos la síntesis y caracterización de MNP obtenidas a partir de la reacción de sales de arildiazonio con núcleos de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (MNP-Ar-NH<sub>2</sub>).<sup>3</sup> Las MNP-Ar-NH<sub>2</sub> obtenidas exponen grupos aminos que permitirán su posterior derivatización. A fin de conocer cómo varía la carga de las MNP-Ar-NH<sub>2</sub> y su dispersabilidad en agua, se estudió el potencial zeta y el tamaño de las partículas en función del pH. Para evaluar el efecto de las MNP-Ar-NH<sub>2</sub> sobre un modelo de biointerfase, se utilizaron monocapas de dimiristoilfosfatidilcolina (DMPC). Evaluamos el efecto de la concentración de MNP-Ar-NH<sub>2</sub> en la subfase acuosa en contacto con la monocapa y el efecto de la carga de MNP-Ar-NH<sub>2</sub>, empleando subfases con diferente pH. Cuando MNP-Ar-NH<sub>2</sub> presenta una carga positiva, exhibe una fuerte interacción con las monocapas de DMPC generando una expansión de área en la isoterma de Langmuir; este efecto se observa hasta presiones de superficie de ~15 mN/m. Posteriormente, si el film se continua comprimiendo por encima de este valor de presión superficial, las MNP-Ar-NH<sub>2</sub> son excluidas de la interfase y la monocapa de DMPC se comporta tal como lo haría en ausencia de MNP-Ar-NH<sub>2</sub>. Además, el sistema demostró ser sensible a la cantidad de MNP-Ar-NH<sub>2</sub> en contacto con la interfase de DMPC, siendo suficiente concentraciones del orden de 0,5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  para lograr una saturación del efecto de expansión.

#### Referencias

- 1) Villanueva, M.E. et al. *J. Colloids Interf. Sci.* **2019**, 543, 247-255.
- 2) Maya Girón, J. V. et al. *Environm. Science: Nano* **2016**, 3, 462-472.
- 3) Griffete, N. et al. *Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp*, **2012**, 415, 98– 104.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PREPARACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN SUPERFICIAL DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA CON HIDRATOS DE CARBONO

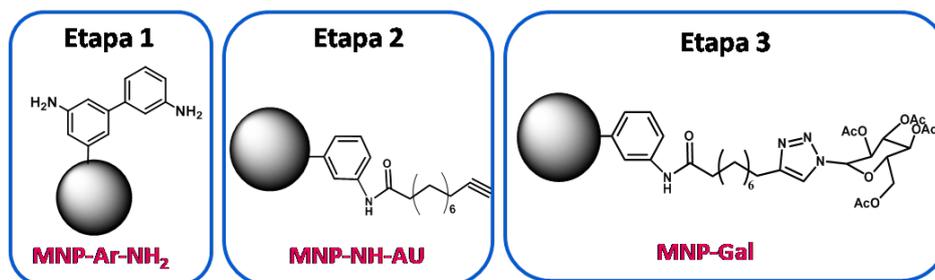
Selzer Solange M.<sup>1</sup>, Colomer Juan P.<sup>2</sup>, Ferreyra Nancy F.<sup>1</sup> Vico Raquel<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Fisicoquímica, <sup>2</sup> Química Orgánica. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba.

Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC-UNC-CONICET),  
[solange.selzer@unc.edu.ar](mailto:solange.selzer@unc.edu.ar), [nfferreyra@unc.edu.ar](mailto:nfferreyra@unc.edu.ar) y [raquel.vico@unc.edu.ar](mailto:raquel.vico@unc.edu.ar)

#### Introducción

En los últimos años las nanopartículas de óxido de hierro (IONPs), en especial magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) han sido extensamente estudiadas para diversas aplicaciones biotecnológicas, por su relativa baja toxicidad y simpleza de síntesis [1]. Con el objetivo de generar nanopartículas multivalentes funcionalizadas con hidratos de carbono (HC) para estudiar su interacción con lectinas, evaluamos estrategias comparativas de síntesis de IONPs revestidas con grupos amino. La funcionalización superficial adecuada debe otorgar estabilidad coloidal a las partículas, manteniendo sus propiedades magnéticas, y además ofrecer suficientes grupos funcionales que permitan anclar de forma estable los HC. Para la incorporación de los HC se diseñó un procedimiento de síntesis en 3 etapas (esquema1). En un primer paso se compararon métodos de funcionalización superficial empleando (3aminopropil)trióxido de silano alternativamente y la sal de diazonio derivada de *m*-fenilendiamina como modificantes superficiales (etapa1). Se obtuvieron IOMNPs- $\text{NH}_2$  de  $13 \pm 1$  nm y  $8 \pm 1$  nm de diámetro, con una efectividad de recubrimiento del 35,5% y 78,6%, respectivamente. Los grupos amino superficiales se emplearon para formar un enlace amida con el ácido 10-undecinoico (AU) (etapa2). Si bien en ambos casos se logró la unión covalente, la modificación con la sal de diazonio permitió lograr un mayor porcentaje de unión (0,5% vs 4,3%) de forma reproducible. Mediante *click chemistry* se unió el HC al grupo alquino expuesto (etapa3). Tras la caracterización mediante infrarrojo se logró evidenciar la presencia de distintos grupos funcionales en cada material, las bandas más relevantes fueron: 1623 y 3313  $\text{cm}^{-1}$  para aminas (etapa 1), 2118  $\text{cm}^{-1}$  para el alquino terminal (etapa 2). La efectividad de la etapa 3 se confirmó mediante un estudio de estabilidad coloidal donde se observó una alta estabilidad del producto logrado en medio acuoso. De este modo se logró obtener IOMNPs-HC estables y de forma reproducible.



#### Referencias

- 1) Zhi, D., *Acta Biomater. China*, **2020**, 102, 13-34.

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021

 DETECCIÓN DE SULFAMETOXAZOL POR DISPERSIÓN DE RAMAN  
INTENSIFICADA EN SUPERFICIE

 Kelly A. S. Souza, Ana Paula P. Alves y Luciano S. Virtuoso<sup>3</sup>.

 Grupo de Investigación Química Coloide - Instituto de Química, Universidad Federal de  
Alfenas, CEP:37.130-000 Minas Gerais, Brazil

[kellyjansilva@hotmail.com](mailto:kellyjansilva@hotmail.com)

**Introducción:** La presencia de antibióticos en el medio ambiente ha sido un tema de gran preocupación hoy en día, ya que la producción y el consumo de productos farmacéuticos ha aumentado [1]. Las sulfonamidas son ejemplos de estos antibióticos, y ya se han detectado en varias matrices ambientales a diversas concentraciones. En este sentido, el presente trabajo tiene como objetivo desarrollar un sustrato SERS, basado en diferentes nanopartículas (NPAu y NPAg) y puntos cuánticos (PCs) de CdTe, mediados por polímero conductor, polianilina (PANI), para la detección de sulfonamidas en cantidades traza. **Resultados:** La Figura 1 resume los resultados obtenidos de la Dispersión Raman Intensificada Superficial (inglés, SERS) para SMX a la concentración de 10 ppm en contacto con diferentes nanopartículas en película delgada.

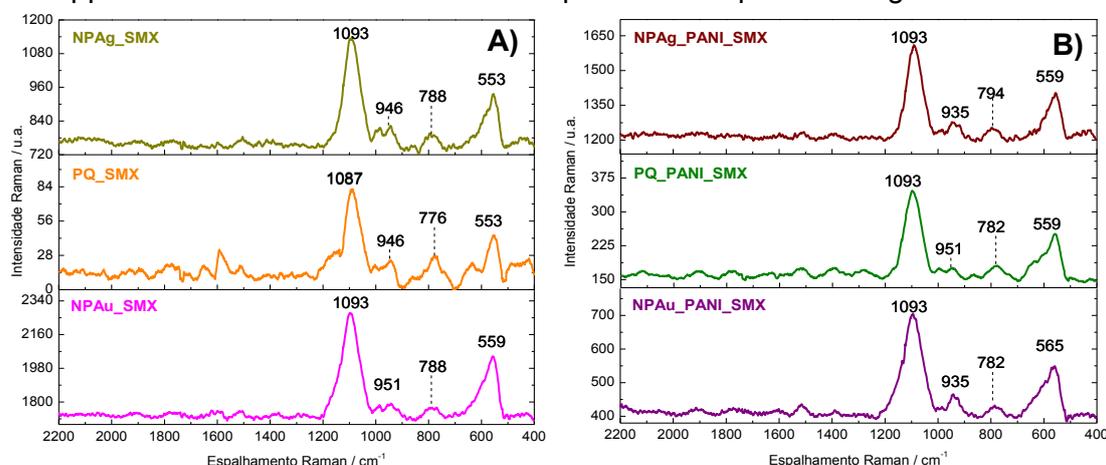


Figura 1. Raman Espectro de SMX en diferentes CdTe, Au y Ag NPs: A) sin PANI B) con PANI.

Comparativamente, se observa que los espectros Raman de la SMX en presencia de CdTe/PANI o NPAg/PANI presentaron una señal de intensidad SERS, mientras que lo contrario ocurrió para el NPAu/PANI, cuya intensidad máxima es de aproximadamente 2300 u.a. para el sistema sin PANI y 700 para el sistema con PANI. Este fenómeno puede estar asociado con la naturaleza de la interacción NPAu/PANI y puede ser energéticamente desfavorable para la transferencia de electrones entre estas estructuras. **Conclusiones:** Los resultados obtenidos muestran que las nanoestructuras de metales nobles y semiconductores tienen sus propiedades ópticas y eléctricas mejoradas cuando están mediadas por polímero conductor, excepto en los sistemas NPAu/PANI, donde la ausencia de polianilina, permite una intensificación mayor de la señal Raman. **Agradecimientos:** CNPq, UNIFAL-MG **Referencias:** [1] E.Y. Klein, et al.. *Proc Natl Acad Sci*, 2018, 3463-3470.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOPARTÍCULAS DISEÑADAS COMO TRAZADORES ESPECÍFICOS PARA LA ACTIVIDAD HIDROCARBURÍFERA

Sánchez Victoria Guadalupe<sup>1,2</sup>, Ousset María Julia<sup>1</sup>, Della Valentina Adrián<sup>2</sup> y Parolo María Eugenia<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones en Toxicología Ambiental y Agrobiotecnología del Comahue, CITAAC (CONICET-UNCo), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue. <sup>2</sup>Universidad Nacional del Comahue, Facultad de Ingeniería, Buenos Aires 1400, 8300 Neuquén, Argentina.  
vickyzsanchezl@gmail.com

**Introducción:** los trazadores representan una importante herramienta en la exploración y evaluación de yacimientos de petróleo y gas. Específicamente, en reservorios convencionales permiten evaluar la eficiencia del programa de recuperación secundaria o terciaria mientras que en yacimientos no convencionales, son usados para determinar la efectividad de la estimulación hidráulica y la conectividad de las fracturas creadas. En las últimas décadas se han estudiado las ventajas sobre la aplicación de nanopartículas (NPs) en la explotación hidrocarburífera. Los trazadores de ADN representan una excelente alternativa debido a que se pueden diseñar secuencias únicas pudiendo disponer de gran variedad dada la versatilidad intrínseca de esta molécula. Debido a que la estabilidad química del ADN es inferior a la de otros trazadores, es necesaria una protección artificial de la molécula para afrontar las condiciones desfavorables a las que podría estar expuesto en el ambiente.

En el presente trabajo se presenta la síntesis de NPs de sílice como carrier para ADN<sup>1</sup> con el objetivo final de su utilización como trazadores en la industria petrolera.

**Resultados y Conclusiones:** Se lograron obtener NPs de sílice de un tamaño medio de 100 nm, con ADN eficientemente encapsulado y protegido según evidenciaron los ensayos de caracterización realizados. La estructura tipo *Core-Shell* propuesta permitió que el ADN sea estable a altas temperaturas y frente a especies reactivas de oxígeno. Las NPs sintetizadas se ensayaron en columnas rellenas con arena de fractura y presentaron un comportamiento similar al trazador de referencia (H<sup>3</sup>). Sin embargo, según fue observado por microscopía electrónica TEM, las NPs se encuentran aglomeradas en grupos de tamaños superiores a los 1000 nm por lo que no lograrían atravesar los medios porosos del relleno de las columnas lo que explicaría el bajo porcentaje de elución obtenido (13%). Por su tamaño y comportamiento en medio acuoso, las nanopartículas sintetizadas podrían ser usadas como trazadores para evaluar las interconexiones entre pozos inyectores y productores de hidrocarburos. Estudios posteriores son necesarios para controlar el tamaño de las NPs y sus aglomeraciones a fin de optimizar los resultados.

#### Referencias Bibliográficas

1) Paunescu D., Puddu M., Soellner J., Stoessel P., Grass R., *Nat Protoc*, **2013**, 8, 2440-2448.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS DE NANOPARTICULAS DE Pd INDUCIDA POR LUZ VISIBLE EN FLUJO: EMPLEO DE SALES ORGÁNICAS COMO FOTOINICIADORES

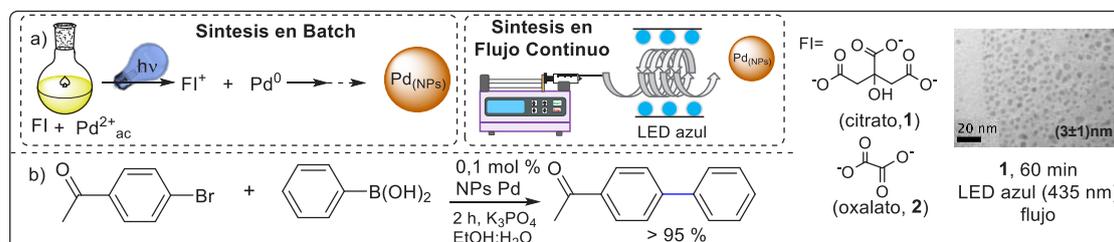
Uberman Paula M., Oksdath-Mansilla Gabriela, Díaz Vázquez E. Daniela, Soria Castro Silvia, Della Cagnoletta Irina y Martín Sandra E.

INFIQC-CONICET, Dpto. de Química Orgánica – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, XUA5000 Córdoba, Argentina

paula.uberman@unc.edu.ar

El desarrollo de nuevas metodologías para la generación de nanopartículas (NPs) metálicas es un área de gran impacto en la actualidad, dada la diversidad de aplicaciones que presentan estos materiales, como por ejemplo la catálisis. Las estrategias de síntesis convencionales para la obtención de NPs metálicas pueden involucrar reactivos o metodologías poco amigables con el medio ambiente [1]. Teniendo en cuenta los principios de la química verde, filosofía que alienta el empleo de recursos renovables, los métodos fotoquímicos que emplean luz visible presentan importantes ventajas. Sobre estas bases, se propuso evaluar la síntesis de NPs de Pd empleando fotoiniciadores orgánicos [2], buscado reactivos solubles en agua, económicos y de fácil acceso como son el citrato y oxalato de sodio (**1** y **2**, Esquema 1a).

En el presente estudio se prepararon NPs Pd en solución acuosa, las cuales fueron evaluadas como catalizadores en reacciones de acoplamiento de Suzuki (Esquema 1b). En la síntesis de las NPs, se evaluó el efecto de los diversos parámetros experimentales en el tamaño de partícula. Se estudiaron los fotoiniciadores **1** o **2**; la ausencia o presencia de estabilizantes poliméricos (PVP); tiempo de irradiación; y el uso de lámparas LEDs. Resultados preliminares demostraron que todas las variables estudiadas tienen un efecto significativo en el tamaño. Asimismo, a fin de tener un mejor control de los parámetros de reacción, se evaluó la síntesis de NPs en dispositivos de flujo continuo. El ajuste de las condiciones de reacción permitió obtener NPs de pequeño tamaño y baja polidispersidad. La actividad catalítica de las NPs Pd obtenidas fue prometedora, observando un excelente rendimiento de producto de acoplamiento al emplear 0,1 mol% Pd, tras 2 h de reacción y en medios acuosos.



**Esquema 1:** Métodos fotoquímicos para síntesis de nanocatalizadores de Pd y su empleo en reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura.

- 1) Gilbertson, L. M.; Zimmerman, J. B.; Plata, D. L.; Hutchison, J. E.; Anastas, P. T. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5758-5777.
- 2) Scaiano, J. C.; Stampelcoskiew, K. G.; Hallett-Tapleyw, G. L. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 4798-4808



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES ANTIBACTERIANAS DE AUTOENSAMBLADOS HÍBRIDOS DE ZEIN/Ag

Laura E. Valenti, Ignacio Tumas, Nazarena Bettucci Ferrero, Carla E. Giacomelli.

Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Fisicoquímica, Ciudad Universitaria, X5000HUA, Córdoba, Argentina

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), Ciudad Universitaria, X5000HUA, Córdoba, Argentina

[valenti@fcq.unc.edu.ar](mailto:valenti@fcq.unc.edu.ar), [laura.valenti@unc.edu.ar](mailto:laura.valenti@unc.edu.ar)

#### Introducción

El estudio de sistemas supramoleculares basados en el autoensamblado de proteínas altamente anfipáticas permite sentar las bases para el diseño de nuevas estrategias de síntesis de materiales con propiedades sintonizables. En particular, la proteína zein (proveniente del maíz) es soluble en soluciones acuosas de etanol entre 50-95% v/v y es capaz de autoensamblarse para formar nanoestructuras en ambientes hidrofílicos. En este sentido, es posible obtener nanoestructuras de zein dispersas en solución acuosa al inducir el autoensamblado mediante el agregado de agua a soluciones etanólicas de zein, mientras que se pueden formar films sobre superficies sólidas al inducir el autoensamblado por evaporación de solvente. Por otra parte, la combinación de estos sistemas autoensamblados con nanopartículas de plata (Ag-NP) permite obtener materiales híbridos con capacidad antibacteriana. El objetivo del presente trabajo es sintetizar y caracterizar sistemas autoensamblados híbridos zein/Ag dispersos en solución acuosa y en films, y estudiar sus propiedades antibacterianas.

#### Resultados

Para la síntesis de los sistemas autoensamblados híbridos, se optimizaron las condiciones experimentales de autoensamblado y de síntesis de Ag-NP, alternando el orden de estos procesos y variando la concentración de los componentes. Los sistemas autoensamblados dispersos fueron caracterizados por dispersión dinámica de luz y espectroscopía UV-Visible, mientras que los films se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica. Se obtuvieron NP híbridas dispersas de diámetro de entre 100 y 200 nm. Los films estuvieron compuestos por partículas esféricas homogéneamente distribuidas de diámetro mayor a 300 nm donde el diámetro se incrementa con la concentración de zein de partida. Finalmente, los sistemas híbridos (tanto en sistemas dispersos como en films) mostraron capacidad de inhibir el crecimiento y adhesión de *Staphylococcus aureus*.

#### Conclusiones

Los sistemas autoensamblados híbridos de zein/Ag sintetizados representan una alternativa promisoriosa, simple y de bajo costo para la preparación de sistemas dispersos y recubrimientos superficiales para aplicaciones que requieren de capacidad antibacteriana.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE NANOGELES A PARTIR DE POLÍMEROS CONJUGADOS EMPLEANDO FOTOPOLIMERIZACIÓN

Wendel Ana B.<sup>1,2,3</sup>, Cagnetta Gonzalo<sup>1,2,4</sup>, Gomez María L.<sup>1,2,4</sup> y Palacios Rodrigo E.<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados, IITEMA- CONICET

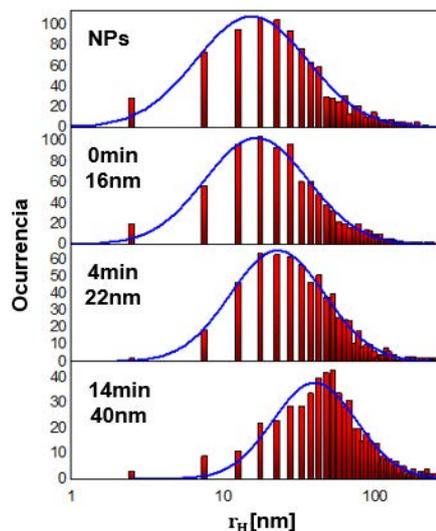
<sup>2</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

<sup>3</sup>Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto

<sup>4</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nac. 36 Km 601, X5804BYA Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

[awendel@exa.unrc.edu.ar](mailto:awendel@exa.unrc.edu.ar)

El presente trabajo muestra la elaboración y caracterización de nanogeles generados a partir de diferentes nanopartículas poliméricas conjugadas y monómeros, por medio del método de fotopolimerización [1]. Estos materiales son de interés para la implementación de terapias alternativas en el tratamiento de infecciones bacterianas persistentes (biofilms de superbacterias) [2]. Se utilizaron nanopartículas poliméricas conjugadas de F8BT (poly (9,9-dioctilfluorenil-altbenzothiadiazol)) y PFO (poly (9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-diilo)) puesto que ambos pueden cumplir el rol dual de actuar como fotoiniciadores eficientes (para generar una capa delgada de polímero sobre su superficie) y antenas para transferir energía a fotosensibilizadores de especies reactivas de oxígeno (para implementar la técnica de inactivación fotodinámica microbiana). Se emplearon monómeros de (Hidroxietil) metacrilato y cloruro de [2- (metacriloiloxi) etil] trimetilamonio, estos últimos principalmente por su capacidad de comportarse como un disruptor de los biofilms. Se determinó y analizó el tamaño y crecimiento de estos por medio de dos técnicas independientes: dispersión de luz dinámica (DLS) y seguimiento de partículas individuales por microscopía de fluorescencia (Single Particle Tracking - SPT). Se logró realizar una elaboración controlada del tamaño del nanogel en función del tiempo de excitación.



Distribución del radio hidrodinámico  $r_H$  medida por SPT de una mezcla prepolimérica de NPC F8BT (18 mg/L), METAC ( $10^{-4}$ M) y bisacrilamida ( $5 \times 10^{-2}$ M).

#### Referencias:

- 1- Gallastegui, Macromol. Rapid Commun. 2020, 1900601, DOI: 10.1002/marc.201900601.
- 2- S.R. Martínez, (2020) ACS Infectious Diseases Article ASAP, DOI: 10.1021/acsinfectdis.0c00268.

# MECANISMOS DE REACCIONES QUÍMICAS Y FOTOQUÍMICAS

REACCIONES HOMOGÉNEAS,  
GASEOSAS Y EN SOLUCIÓN



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL CON ÁCIDOS GRASOS CON CATALISIS HOMOGÉNEA. MEJORA DE RENDIMIENTOS EN LAS BIOREFINERÍAS.

Correa Mariano, Maquirriain Maira A. y Pisarello María Laura.

INCAPE (FIQ-UNL/CONICET). Predio CCT CONICET Santa Fe. Colectora Ruta Nac. N° 168 Km. 0 – Paraje El Pozo – (3000) Santa Fe. [mariano.correa22@gmail.com](mailto:mariano.correa22@gmail.com)

#### Introducción

Tanto el glicerol generado en el proceso de producción de biodiesel como los ácidos grasos libres presentes en diversas corrientes dentro de las biorefinerías (complejos aceiteros-biodiesel) pueden ser aprovechados mediante la esterificación de los mismos. En esta reacción, el glicerol (G) y los ácidos grasos (AG) se combinan formando mono, di y triglicéridos en forma secuencial, limitada por el equilibrio. Esta reacción se ha estudiado principalmente para producir fracciones ricas en monoglicéridos para ser usados como emulsionante y, más recientemente, para reducir la acidez de aceites [1,2]. Nuestro objetivo es generar un “aceite de segunda generación” que pueda emplearse para aumentar el rendimiento en la producción del biodiesel. Recientemente esta reacción se ha estado implementando a nivel industrial en forma autocatalítica lo que requiere altas temperaturas (200-240°C) y tiempos prolongados de reacción. En este trabajo se aborda el estudio de la reacción de esterificación de ácidos grasos con glicerina mediante catálisis homogénea, empleando los ácidos: sulfúrico (AS), p-toluensulfónico (PTSA) y metanosulfónico (MSA); y en condiciones de autocatálisis. Se estudian diferentes temperaturas (80-140°C), relaciones molares AG/G (3:1, 1:1, 1:3), tipo y concentraciones de catalizador, con y sin refrigerante.

#### Resultados y Conclusiones

Se encontraron las condiciones óptimas para la reacción de esterificación de glicerol y ácidos grasos, empleando catalizadores ácidos homogéneos. Por debajo de los 100 °C la velocidad de reacción es escasa o nula, siendo el agua un producto de la reacción y ésta estar limitada por el equilibrio. Al realizar la reacción con una relación molar AG/G 1:1 a 120°C, se alcanzaron conversiones próximas al 90% en tiempos inferiores a 1 h para las experiencias catalizadas con MSA y PTSA, mientras que se requirieron 4 hs de reacción al usar AS como catalizador. Empleando los catalizadores a igual concentración (0,35 eq/Kg de AG+G), la gran diferencia en la actividad catalítica se explica en base a la mayor disponibilidad de los ácidos organosulfónicos en la fase rica en AG, debido a sus valores de tensión superficial. Esto juega un importante rol en la cinética afectando el área interfacial, teniendo en consideración que la reacción se da en presencia de dos fases líquidas. Por este mismo motivo, se presenta además un período de inducción para la reacción catalizada con AS.

#### Referencias

- 1) Devinat G., Coustille J., *Rev. Fran. Corps. Gras.*, **1993**, 30, 463.
- 2) Tu Q., Lu M., Knothe G., *J. Clean. Prod.*, **2017**, 162, 504-511.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### USO DE LÍQUIDOS IÓNICOS COMO ESTRATEGIA PARA EVITAR LA AGREGACIÓN DE MOLÉCULAS FLUORESCENTES

Krimer Nicolás<sup>1</sup>, Hoijemberg Pablo<sup>2</sup>, Zelcer Andres<sup>2</sup> y Mirinda Martín<sup>1</sup>

1. Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), CONICET, Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

2. Centro de Investigaciones en Bionanociencias, (CIBION), Polo Científico, CONICET, Godoy Cruz 2390, C1425FQD Buenos Aires, Argentina.

nkrimer@cnea.gov.ar

**Introducción:** Los sistemas que presentan elevadas concentraciones de fluoróforos sin agregación molecular son de extrema importancia para la obtención de dispositivos que aprovechen de manera eficiente la energía de activación molecular.<sup>1</sup> Por tal motivo, se propone el uso de líquidos iónicos (LIs) para alcanzar altas concentraciones de fluoróforos, evitando la agregación molecular de los mismos. En el presente trabajo se estudió como caso modelo la agregación del anión tosilato en estado excitado, tanto en solución acuosa como formando parte del líquido iónico cloruro tosilato de 1-butil-3-metilimidazolio.

**Resultados:** La figura 1 muestra un gráfico de Stern-Volmer donde puede observarse la autoextinción de la fluorescencia del Tos en agua en función de la concentración. El rendimiento cuántico de fluorescencia del monómero ( $\Phi_{FM}$ ) disminuye con la concentración debido a la formación de excímeros, hasta alcanzar un valor constante. Para explicar este comportamiento, que difiere del modelo clásico de formación de excímeros<sup>2</sup>, se propuso un mecanismo cinético que comprende la formación de un complejo de encuentro. La línea roja de la figura 1 muestra el ajuste de los datos usando las ecuaciones que se desprenden del modelo. Se realizaron también mediciones de fluorescencia resuelta en el tiempo. Los resultados siguen un comportamiento tri-exponencial también predicho por el modelo cinético. No se observa evidencia espectroscópica de presencia de excímero en el LI.

**Conclusiones:** La formación de excímeros en solución acuosa procede a partir de un complejo de encuentro, lo cual permite explicar por qué no es total la formación de agregados en el estado excitado aun cuando el proceso difusivo así lo permita. En el LI, no se observa la formación de agregados tanto en estado fundamental como en el estado excitado, a pesar de encontrarse los fluoróforos en elevadas concentraciones.

#### Referencias

- 1) Rodríguez, H.B.; Mirinda, M.; Lagorio, M.G.; San Román, E. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 110-118.
- 2) Birks, J. B. *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38*, 903-974.

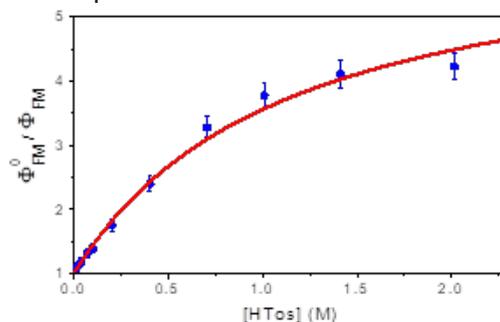


Figura 1: Gráfico de Stern-Volmer del HTos en agua. La curva roja es el ajuste de los datos usando el modelo cinético.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DEGRADACIÓN FOTOSENSIBILIZADA DE PARACETAMOL MEDIANTE MATERIALES FORMADOS POR ROSA DE BENGALA-ARCILLAS MODIFICADAS Y ALGINATO

Mayer Yanet<sup>1</sup>, Waiman Carolina<sup>1</sup>, Massad Walter<sup>2</sup>, Natera José<sup>2</sup> y Zanini Graciela<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INQUISUR (CONICET) – Depto. de Química UNS Av Alem 1253 (8000) Bahía Blanca

<sup>2</sup> IDAS (CONICET) – UNRC Ruta Nac 36 km 601 (5800) Río Cuarto

yanet.mayer@uns.edu.ar

**Introducción** El paracetamol es uno de los fármacos más ampliamente encontrado y en mayores concentraciones en aguas residuales, ríos y lodos, por lo que resulta de gran interés desarrollar procesos de tratamiento eficaces para limitar su presencia en los medios acuáticos. La degradación de contaminantes orgánicos por especies reactivas de oxígeno (EROs) es una tecnología más que prometedora para la descontaminación de medios acuosos.

El rosa de bengala (RB) es un colorante ampliamente utilizado como sensibilizador ya que cuando absorbe radiación visible genera oxígeno singlete ( $O_2(^1\Delta_g)$ ), un tipo de EROs. El inconveniente es que el RB es muy soluble en agua y de esta manera es difícil removerlo del medio acuoso luego de generar  $O_2(^1\Delta_g)$ , por ello es importante soportarlo en un material sin que pierda sus propiedades fotoquímicas y que permita una fácil separación. Este trabajo tiene como objetivo sintetizar materiales formados por RB, la arcilla montmorillonita (MMT) modificada con aminopropiltriétoxosilano (APTES) y el biopolímero alginato para la formación de perlas MMT-APTES-RB, con el fin de sensibilizar la formación de  $O_2(^1\Delta_g)$  y degradar paracetamol en agua.

**Metodología y Resultados** Luego de la síntesis de las perlas, se determinó que las mismas son capaces de generar fotoquímicamente  $O_2(^1\Delta_g)$ . Para ello se determinó el consumo de oxígeno en estado fundamental ( $O_2(^3\Sigma_g^-)$ ) utilizando un electrodo específico y una solución de furfural alcohol ( $1 \times 10^{-4} M$ ) como sustrato para el registro de variación de  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ . Para los ensayos de fotodegradación de paracetamol se irradió a una longitud de onda entre 500 y 550 nm (LED verde) en presencia y ausencia de perlas MMT-APTES-RB con agitación constante. Además, se estudió la adsorción del fármaco sobre las perlas en oscuridad. En todos los experimentos se trabajó con una solución de paracetamol ( $1 \times 10^{-4} M$ ) a un pH por encima de su pKa para que el grupo fenólico se encuentre desprotonado y sea reactivo frente al  $O_2(^1\Delta_g)$ . Se registraron los espectros UV-Vis del paracetamol cada 10 min durante 90 min. Los espectros de los estudios en presencia de perlas en oscuridad y los de fotólisis directa (irradiación en ausencia de perlas) no mostraron variaciones en el tiempo. Mientras que en el ensayo de irradiación en presencia de perlas se observaron cambios espectrales (disminución de absorbancia y aparición de nuevas bandas) indicando que el paracetamol se va degradando y se están formando nuevas especies.

**Conclusiones.** Los resultados experimentales demostraron que el material sintetizado es capaz de lograr la degradación fotosensibilizada de paracetamol disuelto en agua. También es importante destacar que no se apreció adsorción cuantificable del mismo sobre la perla, así como tampoco se observó la fotodegradación de este fármaco por irradiación directa.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EPOXIDACIÓN DE POLIBUTADIENO CON PERACIDOS GENERADOS IN SITU

Parodi Adrián<sup>1</sup>, Menossi Matías<sup>1</sup>, Magario Ivana<sup>1</sup> y Milanesio Juan<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos y Química Aplicada (IPQA), UNC - CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Córdoba, Argentina.  
Email: parodiadrian@hotmail.com

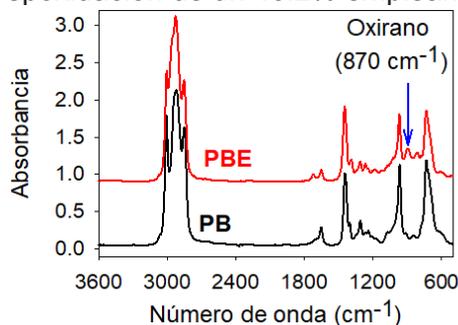
#### Introducción

El polibutadieno (PB) es un homopolímero amorfo insaturado. Por medio de su epoxidación se generan grupos oxirano altamente reactivos sobre la cadena, lo que permite el anclaje posterior de diversos nucleófilos. La reacción se lleva a cabo en un sistema bifásico acuoso-oleoso. El agente epoxidante es un perácido, generado a partir de un ácido carboxílico y  $H_2O_2$ . De esta manera, se consigue modificar las características del material post polimerización.

En este trabajo se realizaron una serie de reacciones modificando tipo de solvente (tolueno, hexano, acetato de etilo) y temperatura (30–50 °C). Como precursores del perácido se utilizaron ácido fórmico o acético; con este último además se agregó ácido sulfúrico como catalizador. A las 16 h se detuvo la reacción, se realizaron lavados con agua de la fase orgánica hasta neutralidad y luego se secaron bajo vacío. Se realizaron ensayos de  $H^1$ -RMN y FTIR sobre el PB de partida y el producto final (PBE).

#### Resultados

Por medio de FTIR (figura) se comprobó la aparición del grupo oxirano ( $870\text{ cm}^{-1}$ ) en el PBE con ambos ácidos. La ausencia de picos entre  $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento de grupo OH) nos asegura la integridad del anillo. Estudios de RMN del PBE confirmaron la presencia del grupo oxirano y permitieron calcular un valor máximo del grado de epoxidación de un 40.2% empleando tolueno a  $40^\circ\text{C}$  en ensayos con ácido fórmico.



#### Conclusiones

El PB fue epoxidado con ambos ácidos y el anillo oxirano se conservó bajo las condiciones de reacción. Se así abre la posibilidad de anclar diferentes sustratos en el polímero y darle características especiales, como por ejemplo actividad antimicrobiana.

#### Referencias

Gao, Q; Wang, Y; Ren, Y; Li, Y., *Macromol. Germany, Chem. Phys.* **2013**, 214 (15) 1677-1687



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Efecto de concentraciones naturales de fluoruro y bicarbonato en las propiedades fotocatalíticas de la goetita

Rengifo-Herrera Julián A.<sup>1</sup>, Muñoz-Medina, Guillermo A.,<sup>2</sup> Alvear-Daza, John J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J.J. Ronco” (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No. 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina  
julianregifo@química.unlp.edu.ar

<sup>2</sup> Instituto de Física La Plata (IFLP-CONICET), Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), 1900 La Plata, Argentina

#### Resumen

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs), los cuales se basan en la generación *in situ* de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) altamente oxidantes han surgido como una alternativa para la remoción de contaminantes en agua. Sin embargo, los PAOs no son procesos ajenos a la naturaleza. En aguas superficiales procesos fotoquímicos involucrando concentraciones naturales de nitratos/nitritos, materia orgánica disuelta (MOD), hierro soluble y coloidal pueden generar radicales  $\cdot\text{OH}$ . En este trabajo se exploró la posibilidad de mejorar procesos fotoquímicos naturales involucrando oxihidróxidos de hierro naturalmente presentes en el agua como la goetita ( $\alpha\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ ) por la adición de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y el efecto de la presencia de fluoruros y bicarbonatos. La goetita es un semiconductor que puede participar en reacciones fotocatalíticas bajo irradiación UV-A y visible pero con una baja actividad. En medios naturales como aguas subterráneas, la goetita está en presencia de fluoruros ( $\text{F}^-$ ) y bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ). En teoría, la adsorción del anión fluoruro puede alterar la superficie de la goetita, generando por un lado enlaces Fe-F y por otro una capa de carga negativa que puede beneficiar los procesos de transferencia de carga fotoinducida. Se evaluó a través de un diseño experimental <sup>22</sup>, como concentraciones naturalmente presentes de fluoruro ( $0.15\text{-}1.2\text{ mg L}^{-1}$ ) y bicarbonato ( $83.6\text{-}596\text{ mg L}^{-1}$ ) pueden afectar la degradación fotocatalítica del herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) a pH inicial 6.9 en presencia de  $10\text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $0.3\text{ mg L}^{-1}$  de goetita sintetizada. Los resultados muestran que, a mayor concentración de fluoruro y bicarbonato, mayor es la degradación del 2,4-D. Esto se debe probablemente a que los electrones fotoinducidos en la banda de conducción de la goetita podrían poseer un potencial redox más negativo por efecto del doblamiento de bandas generado por la fluoración, permitiendo una mejor reducción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y produciendo una mayor concentración de radicales  $\cdot\text{OH}$ . Además, el bicarbonato puede reaccionar con el radical  $\cdot\text{OH}$  generando radicales  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  los cuales pueden también participar en reacciones de oxidación del 2,4-D. Esto demuestra que podría ser posible mejorar diferentes procesos fotoquímicos que ocurren naturalmente en aguas subterráneas o superficiales con la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  generando una mayor cantidad de radicales  $\cdot\text{OH}$ , los cuales pueden ser aprovechados para eliminar contaminantes químicos más eficientemente.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANÁLISIS COMPARATIVO DE DIFERENTES SUPERFICIES DE ÓXIDO DE GRAFENO EN LA REACCIÓN FENTON Y FOTO-FENTON CON NARANJA DE METILO

Sacchetto Julieta<sup>1</sup>, Podetti Florencia<sup>2</sup>, Morales Gustavo<sup>2</sup> y Massad Walter<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS)- (CONICET). Departamento de Química (UNRC) Río Cuarto, Argentina

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA)- (CONICET) Departamento de Química (UNRC) Río Cuarto, Argentina  
jsacchetto@exa.unrc.edu.ar

**Introducción:** El óxido de grafeno (GO) es un grafeno con defectos en la estructura sp<sup>2</sup> que contiene varios grupos funcionales oxigenados, los cuales se pueden eliminar o disminuir mediante el lavado en solución acuosa de NaOH para dar GO lavado con base (bwGO). El contenido de oxígeno de bwGO es más bajo que su precursor, cambiando su naturaleza hidrófila a ligeramente hidrófoba. Los materiales derivados del grafeno son utilizados en numerosas aplicaciones, entre ellas como soporte en la fotocatalisis ambiental [1].

En los últimos años, se ha informado de la aplicación de catalizadores heterogéneos o semi-heterogéneos para la degradación de contaminantes acuáticos por Fenton y foto-Fenton basados en GO [2]. Sin embargo, se ha prestado poca o ninguna atención a los efectos de la estructura química sobre la reacción en sí. Por lo que en este trabajo se analiza el efecto de la adición de dos óxidos de grafeno, GO y bwGO con diferentes características fisicoquímicas, para la degradación del compuesto modelo de naranja de metilo (MO) por reacción de Fenton y foto-Fenton.

**Metodología y Resultados:** Las actividades fotocatalíticas de GO preparado mediante el método de Hummer modificado y bwGO se compararon mediante espectroscopía UV-Vis e infrarroja. La estructura y morfología de los óxidos antes y después de la reacción se analizó mediante microscopía de fuerza atómica. Además, se realizaron estudios de adsorción cinéticos y en equilibrio de MO sobre GO y bwGO con el fin de determinar la velocidad de adsorción y evaluar la cantidad de MO que pueden retener estos materiales. En cuanto a los estudios de adsorción, se observó que las cantidades adsorbidas son de 336 mmol/g y 5 mmol/g para bwGO y GO respectivamente, indicando que el primero presenta una mayor capacidad adsorbente. Finalmente, GO mostró el rendimiento más alto, degradando MO completamente en solo 17 minutos bajo irradiación UV.

**Conclusiones:** A raíz de este estudio, se concluyó que la eficiencia de la reacción de Fenton y foto-Fenton para la degradación de MO depende en gran medida de la presencia y estructura del material grafénico utilizado como soporte heterogéneo.

#### Referencias

- 1) Upadhyay, R.K., RSC Adv., 2014,4, 3823-3851
- 2) Vishal D., J. Environ. Chem. Eng.,2019,7, 103132



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA DEGRADACIÓN DE $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ EN ATMÓSFERA HÚMEDA

Salas, J.; Cardona, A.; Burgos Paci, M.; Malanca, F.

Dpto. de Físicoquímica, Fac. de Ciencias Químicas, UNC, INFIQC/CONICET.  
jusalas@unc.edu.ar

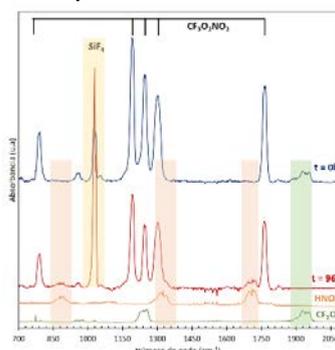
#### Introducción

En la atmósfera, los radicales  $\text{CF}_3\cdot$  provenientes de la degradación de los CFCs y H-CFCs, se combinan con oxígeno y en presencia de altos niveles de  $\text{NO}_2$  forman el peroxinitrato de trifluorometilo,  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ . Al igual que el  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$  (PAN), el  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  es relativamente estable, por lo que en la atmósfera puede recorrer grandes distancias antes de degradarse.

Al presente se registran estudios sobre la degradación térmica<sup>1</sup> y fotoquímica<sup>2</sup> del  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  en una atmósfera seca, pero se desconoce si la presencia de agua en la atmósfera puede afectar su degradación. Debido al interés por comprender la participación del agua en los procesos atmosféricos, en el presente trabajo se presentan los resultados del estudio de la interacción entre  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  empleando espectroscopía infrarroja.

#### Resultados y conclusiones

La Figura muestra los espectros infrarrojos obtenidos en el análisis del sistema  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$  en un balón reactor de 12 L durante 4 días. El espectro azul corresponde a  $t = 0$  y el rojo a 96 h después. Las trazas naranja y verde corresponden a los espectros de referencia del  $\text{HNO}_3$  y  $\text{CF}_2\text{O}$ , respectivamente.



Se observa la formación de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SiF}_4$  y  $\text{CO}_2$  como productos finales de la degradación, en tanto no se observa la formación de  $\text{HNO}_2$ , diferencia fundamental respecto de los estudios del sistema PAN/ $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>3</sup>

Un análisis exhaustivo del sistema  $\text{CF}_3\text{O}_2\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$  mostró que el peroxinitrato forma inicialmente  $\text{CF}_3\text{ONO}_2$ , el cual reacciona rápidamente con el  $\text{H}_2\text{O}$  para dar lugar a los productos citados. El mecanismo fue corroborado mediante simulación cinética.

#### Referencias

- 1) Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6587-6593
- 2) Malanca, F.; Chiappero, M.; Arguello, G.; Wallington, T. *Atmos Environ* **2005**, *39*, 5051-5057
- 3) Salas, J.; Malanca, F.; Burgos Paci M. *Atmos Environ* **2020**, *232*, 117537



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS DE ALQUIL-LUMAZINAS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIOS FOTOQUÍMICOS

María José Sosa<sup>1</sup>, María Noel Urrutia<sup>1</sup>, Mariana Vignoni<sup>1</sup>, Matías I. Quindt<sup>2</sup>, Sergio Bonesi<sup>2</sup>, Patricia Schilardi<sup>1</sup>, Andrés H. Thomas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CCT La Plata-CONICET, Argentina.

<sup>2</sup>CIHIDECAR-CONICET, Departamento de Química Orgánica, FCEyN, Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, 3er Piso, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina.

mjsosa@inifta.unlp.edu.ar

#### Introducción

Las lumazinas (Lum) son compuestos químicos que están presentes en los sistemas vivos como los principales productos de degradación metabólica de las pterinas reducidas.<sup>1</sup> Bajo radiación UV-A, las lumazinas pueden fluorescer, presentar reacciones de fotooxidación generando distintos fotoproductos, y producir especies reactivas de oxígeno (EROs). Además, son capaces de actuar como fotosensibilizadores de biomoléculas como nucleótidos y ADN.<sup>2</sup>

Para aumentar la solubilidad en solventes orgánicos y la asociación a membranas lipídicas, se sintetizaron derivados alquilados de Lum. Se realizó caracterización estructural y espectroscópica de estos nuevos derivados alquilados y se estudió la capacidad fotosensibilizadora de estos nuevos compuestos.

#### Resultados

La síntesis de los compuestos se realizó mediante una reacción de sustitución nucleofílica ( $S_N2$ ). Luego de la purificación, se obtuvieron dos productos que se identificaron mediante espectroscopía RMN mono y bidimensional (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, HSQC y HMBC) y Cromatografía Líquida de Alta Resolución con detector de Masa (HPLC-MS). Uno de los compuestos es un derivado monoalquilado (1-decil-lumazina) y el otro es un dialquilado (1,3-didecil-lumazina).

Se estudiaron las propiedades espectroscópicas, obteniendo espectros de absorción y emisión y rendimientos cuánticos de fluorescencia.

Además, se estudió la interacción de estos compuestos con biomembranas, utilizando vesículas grandes unilamelares (LUV) como modelo biomimético, evaluando su capacidad para fotoinducir la oxidación de fosfolípidos.

#### Conclusiones

Las actividades desarrolladas permitieron obtener y caracterizar dos nuevos compuestos derivados de la lumazina. La alquilación de lumazina no condujo a una mayor afinidad por biomembranas y estos compuestos podrían interactuar entre ellos formando otra fase.

#### Referencias

- 1) H. Rembold, V. Chandrashekar, P. Sudershan, *Biochim. Biophys. Acta*, **1971**, 237, 365–368
- 2) Denofrio, M. P., Thomas, A.H., Lorente, C., *J. Phys. Chem*, **2010**, 114, 10944-10950.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DEGRADACIÓN EN FASE GASEOSA DE CLOROACETOACETATOS: CINÉTICA, PRODUCTOS Y MECANISMOS DE SU REACCIÓN CON RADICALES OH EN DIFERENTES CÁMARAS DE SIMULACIÓN ATMOSFÉRICAS

Straccia Vianni<sup>1</sup>, Lugo Pedro<sup>1</sup>, Rivela Cynthia<sup>1</sup>, Blanco Maria<sup>1</sup>, Wiesen Peter<sup>2</sup> y Teruel Mariano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LUQCA-Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup>Bergische Universität Wuppertal, Institute for Atmospheric and Environmental Research, 42097 Wuppertal / Germany.

[Vianni.straccia@unc.edu.ar](mailto:Vianni.straccia@unc.edu.ar); [mteruel@fcq.unc.edu.ar](mailto:mteruel@fcq.unc.edu.ar)

**Introducción:** Los cloroacetoacetatos son  $\beta$ -cetoésteres, que existen como una mezcla en equilibrio ceto-enol y son utilizados como agentes antimicrobianos y pesticidas. Su uso frecuente permite que se transfieran a la atmósfera. En el presente trabajo se realizó un estudio cinético y de distribución de los productos de las reacciones de metil 2-cloroacetoacetato y etil 2-cloroacetoacetato iniciadas por radicales OH empleando dos cámaras de simulación con condiciones atmosféricas cuasi-reales. **Resultados:** Este trabajo reporta el primer estudio cinético, de identificación y de cuantificación de los productos de las reacciones de los radicales OH con  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHClC}(\text{O})\text{OCH}_3$  ( $k_1$ ) y  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHClC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$  ( $k_2$ ). Los coeficientes de velocidad se midieron por el método relativo con diferentes compuestos de referencia. Los experimentos se realizaron a  $(298 \pm 2)$  K y 750 Torr de nitrógeno o aire sintético mediante espectroscopía FTIR *in situ* y cromatografía GC-FID. Se obtuvieron los siguientes coeficientes de velocidad (en unidades de  $(\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1})$ )  $k_{1 \text{ FTIR}} = (2,70 \pm 0,51)$ ;  $k_{1 \text{ GC-FID}} = (2,30 \pm 0,71)$  y  $k_{2 \text{ FTIR}} = (3,37 \pm 0,62)$ ;  $k_{2 \text{ GC-FID}} = (3,26 \pm 0,85)$ . Entre los principales productos identificados y cuantificados están el ácido acético, el acetaldehído, el cloruro de formilo y el 2-cloro-2-oxoacetato de metilo. En la troposfera, la degradación de ésteres saturados ocurre vía abstracción de átomos de hidrógeno de los grupos alquilo. De acuerdo a los productos identificados, se planteó el mecanismo por el cual transcurren estas reacciones. Los coeficientes de velocidad determinados fueron empleados para calcular los tiempos de vida troposféricos de ambos compuestos, que se determinaron en el intervalo de 4-5 horas para reacciones con radicales hidroxilo. Los cortos tiempos de vida demuestran que la degradación ocurre cerca de las fuentes de emisión de los ésteres, con un impacto local, pudiendo contribuir a la formación de ozono troposférico que fue evaluado en el presente trabajo. Los valores obtenidos fueron de 4-6 ppm, significativamente altos si son comparados con el compuesto de referencia eteno que tiene un promedio de producción de 3.3 ppm. **Conclusiones:** Los coeficientes de velocidad determinados mostraron buena reproducibilidad empleando dos cámaras de simulación atmosféricas con diferentes técnicas de detección. Los productos formados podrían degradar la calidad del aire y, con transporte a otras áreas ambientales, son un sumidero significativo de estos contaminantes emergentes con impacto directo en la salud humana y la biota. **Referencias:** 1) Straccia, V., Lugo, P., Rivela, C., Blanco, M., Wiesen, P., Teruel, M. *Chemosphere*, 2021, 274, 129659. 2) Cardador, M. J.; Gallego, M. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 13, 5783–5790.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE LA PRESENCIA DE TRIPTÓFANO EN LA GENERACIÓN FOTOINDUCIDA DE DÍMEROS DE TIROSINA

Agudelo Restrepo Mariana, Reid Lara O., Neyra Recky Jael R., Dántola M. Laura y  
Thomas Andrés H.

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, UNLP, La Plata,  
Argentina  
mariana.agudelor@udea.edu.co

Las modificaciones químicas o estructurales que sufren las proteínas son utilizadas como marcadores de diferentes procesos relacionados con el envejecimiento, el estrés y patogénesis.[1] Las alteraciones que sufren estas biomoléculas tienen lugar principalmente en los residuos de cisteína, metionina, triptófano (Trp), tirosina (Tyr) e histidina. Se ha reportado que el cross-linking en las proteínas puede ser mediado por dímeros de Tyr (Tyr<sub>2</sub>), los cuales pueden ser generados por diferentes mecanismos, entre ellos, los procesos fotosensibilizados. La fotosensibilización es un fenómeno en el cual se produce una alteración química en una sustancia (sustrato o molécula blanco), como resultado de la absorción inicial de radiación electromagnética por otra especie química (fotosensibilizador).

Las pterinas, son compuestos orgánicos heterocíclicos que cumplen diferentes funciones biológicas. Se ha encontrado que estas moléculas, bajo radiación UV-A, son capaces de oxidar los residuos de Trp de las proteínas e inducir el cross-linking de las mismas mediadas por la formación de Tyr<sub>2</sub>. [2,3] Si bien el daño fotosensibilizado a estos residuos de aminoácidos ha sido ampliamente estudiado, poco se conoce si la presencia de Trp afecta la fotooxidación de Tyr. Teniendo en cuenta esto último, el principal objetivo de este trabajo ha sido estudiar el efecto de la presencia de Trp en la formación de Tyr<sub>2</sub>. Para esto soluciones acuosas ácidas de Tyr y pterina (Ptr, derivado pterínico no sustituido) fueron expuestas a radiación UV-A ( $\lambda_{exc} = 350\text{nm}$ ) durante diferentes períodos de tiempo en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de Trp. Estos estudios se realizaron con los aminoácidos libres y formando parte de péptidos. La reacción fotoquímica fue analizada mediante espectrofotometría UV-visible, fluorescencia estacionaria, fotólisis de destello láser y cromatografía líquida de alta resolución.

Los resultados obtenidos indican que Trp puede favorecer o evitar la formación de Tyr<sub>2</sub> dependiendo de su concentración, y de si los aminoácidos están libres o formando parte de un péptido.

#### Referencias

- [1] K. Davies, *J. Biol. Chem.*, **1987**, 262, 9895.  
[2] L. O. Reid, *et. al.*, *Biochemistry*, **2016**, 55(34), 4777.  
[3] M.L. Dántola, *et. al.*, *Pteridines*, **2017**, 28(Issue 3-4), 105.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DEL MECANISMO Y DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE LA FOTO- OXIDACIÓN TROPOSFÉRICA DE 2- CLORO ETIL VINIL ÉTER INICIADA POR EL RADICAL OH

Aranguren Abrate Juan P., Barrera Javier A., Taccone Raúl A. y Pino Gustavo A.

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

jparanguren@unc.edu.ar

#### Introducción:

Los éteres insaturados son emitidos a la atmósfera por numerosas fuentes biogénicas y antropogénicas. Para determinar el impacto de estos compuestos sobre la calidad del aire y el cambio climático, es necesario el estudio de la cinética, los mecanismos de reacción y los productos resultantes de su degradación en la atmósfera. El principal proceso de remoción de éteres insaturados en fase gaseosa, es iniciado por la adición del radical OH al doble enlace.

El 2-cloro etil vinil éter (2CIEVE) se emplea en numerosas industrias como solvente, aditivo e intermediario de síntesis de fragancias y productos farmacéuticos. Por ese motivo el objetivo de este trabajo fue determinar el rendimiento de productos y mecanismo de la reacción de 2CIEVE con el radical OH, en presencia de NOx.

El estudio del rendimiento de productos y del mecanismo de reacción, a temperatura ambiente y presión atmosférica, se llevó a cabo en una cámara de simulación de condiciones atmosféricas de 4500 L, y las concentraciones de los reactivos fueron monitoreadas con un cromatógrafo de gases con detección por ionización de llama, acoplado a un espectrómetro de masas por impacto de electrones.

#### Resultados y conclusiones:

Se identificaron y cuantificaron como principales productos primarios, formaldehído y 2-cloro etil formiato con un rendimiento de  $(76 \pm 1) \%$  y  $(83 \pm 2) \%$  respectivamente, empleando la técnica de micro-extracción en fase sólida con posterior derivatización. Los resultados indican que la reacción del radical OH con 2CIEVE procede principalmente por la adición del radical OH a los átomos de carbono del doble enlace del compuesto. Además, se realizó el estudio cinético del producto principal 2-cloro etil formiato, para determinar su coeficiente de velocidad con el radical OH, y de esta manera poder dilucidar el impacto ambiental que tendrá la emisión del 2CIEVE y sus productos de degradación troposférica.

#### Referencias:

- 1) George, C., et al. Mutiphase Chemistry of Oxygenated Species in the Troposphere, MOST Final Report EU contract EVK2-CT-2001e00114. **2005**
- 2) Peirone, Silvina, et al. *Atmospheric Environment*. **45**. 5325-5331. **2011**
- 3) Shouming Zhou, et al. *Environment Science & Technology*. **40**. 5415-5421. **2006**



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DEGRADACIÓN FOTOQUÍMICA DE 2-METILBUTANAL EN LA ATMÓSFERA

Asensio María<sup>1,2</sup>, Blázquez Sergio<sup>1</sup>, Antiñolo María<sup>3</sup>, Albadalejo José<sup>1,2</sup> y Jiménez Elena<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Universidad de Castilla-La Mancha, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Departamento de Química Física, Avda. Camilo José Cela 1B, 13071 Ciudad Real, España.

<sup>2</sup>Universidad de Castilla-La Mancha, Instituto de Investigación en Combustión y Contaminación Atmosférica, Camino de Moledores, 13071 Ciudad Real, España.

<sup>3</sup>Universidad de Castilla-La Mancha, Escuela de Ingeniería Industrial y Aeroespacial de Toledo, Departamento de Química Física, Avda. Carlos III, 45071 Toledo, España.  
Maria.Asensio@uclm.es

#### Introducción

Compuestos carbonílicos, como 2-metilbutanal (2MB), son gases traza muy importantes para la físico-química de la troposfera. 2MB es emitido a la atmósfera desde diversas fuentes, como pueden ser los procesos microbiológicos, incendios forestales, procesos industriales o emitidos por la vegetación<sup>1</sup>. Durante el día, 2MB puede ser oxidado por acción de la luz solar dando lugar a otros productos que pueden alterar la química de la atmósfera. Por tanto, el objetivo de este trabajo es el estudio de la descomposición fotoquímica de 2MB. Para este propósito se ha medido la constante cinética del proceso de fotólisis ( $J$ ) a 298 K y 760 Torr en una celda Pyrex acoplada a un espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) e irradiando la muestra con un simulador solar. Además, se han podido identificar algunos fotoproductos de la reacción mediante el uso de técnicas como cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, espectrometría de masas de tiempo de vuelo por transferencia de protones y FTIR<sup>2</sup>.

#### Resultados y Conclusiones

El valor obtenido para la constante de fotólisis es  $J = (1.95 \pm 0.34) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . A partir de este valor ha sido posible determinar el tiempo que tarda en degradarse por esta vía el 2MB en la atmósfera. Compuestos como butano, butanona y CO han sido identificados como productos de reacción primarios, por lo que se ha propuesto un mecanismo para el proceso fotoquímico estudiado. Finalmente, se ha realizado una breve evaluación del impacto atmosférico que estos compuestos podrían suponer.

#### Referencias

- 1) Urbanski, S.P., Hao, W.M. y Baker, S., *Dec. Environ. Sci.*, **2008**, 8 (08), 79-107.
- 2) Antiñolo, M., Asensio, M., Albadalejo, J. y Jiménez E., *Atmos.*, **2020**, 11 (7), 715.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EVALUACIÓN CINÉTICA TEÓRICA GLOBAL DE LA PIRÓLISIS DE 1-BROMO-3-CLOROPROPANO EN FASE GASEOSA

Badenes, M. Paula<sup>1</sup>, Bracco, Larisa L. B.<sup>1</sup>, Tucceri, M. Eugenia<sup>1</sup> y Cobos, Carlos J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, La Plata (1900), Argentina.  
mbadenes@inifta.unlp.edu.ar

**Introducción.** La pirólisis de hidrocarburos halogenados puede ocurrir a través distintos procesos [1]. En este sentido, resulta interesante analizar la descomposición térmica de dihalocompuestos. En particular, en esta comunicación presentamos una evaluación cinética teórica global en un amplio rango de temperaturas y presiones, de la pirólisis de 1-bromo-3-cloropropano. En investigaciones previas, encontramos que los canales de reacción más accesibles corresponden a la eliminación de los haluros de hidrógeno correspondientes y que proceden a través de estados de transición de cuatro centros. Además, realizamos un estudio de las reacciones de descomposición de los productos generados [2,3]. En esta oportunidad estudiamos el efecto de la presión total, el rendimiento de ambos canales, su conexión con las descomposiciones térmicas de 3-bromopropeno y 3-cloropropeno, y comparamos nuestros resultados con la información experimental disponible [4].

**Resultados.** A partir de cálculos de la teoría del funcional de la densidad (BMK, MN15, entre otros) acoplados al conjunto de bases 6-311++G(3df,3pd), y mediante métodos compuestos de alto nivel (G4, G3B3), obtuvimos los parámetros moleculares, frecuencias vibracionales armónicas y energías de todas las especies estudiadas. Estimamos la entalpía de formación para 1-bromo-3-cloropropano mediante reacciones isodésmicas, encontrando los valores de -26,7 y -25,9 kcal mol<sup>-1</sup> a los niveles G4 y MN15/6-311++G(3df,3pd), respectivamente. Posteriormente, realizamos un estudio cinético entre 600 y 1000 K y en un amplio rango de presiones. Calculamos los coeficientes de velocidad en sus límites de baja y de alta presión. Las curvas de *fall-off* construidas indican que los resultados experimentales [4] se han medido muy cerca de los límites de alta presión. Además, determinamos los coeficientes de velocidad específicos encontrando que el canal que conduce a la eliminación de HBr y 3-cloropropeno ocurre con un rendimiento superior al 70 % respecto al otro canal.

**Conclusiones.** Las investigaciones realizadas nos permitieron estimar los parámetros cinéticos y rendimientos de los dos canales de eliminación de BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl y presentar una global y detallada evaluación de la pirólisis del mismo.

#### Referencias

- 1) Macoll, A. *J. Chem. Phys.*, **1949**, 17, 1350-1351.
- 2) Tucceri, M.E.; Badenes, M.P.; Bracco, L.L.B.; Cobos, C.J, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 2285-2294.
- 3) Villarreal, V; Estudio teórico de la descomposición térmica del 3-Cloropropeno de interés ambiental, Tesina de grado para la Lic. en Cs. Químicas UNLP, **2019**.
- 4) Kim, S. H.; Choo, K. Y.; Jung, K-H. *Bull. Korean Chem.*, **1989**, 10, 262-269.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### REACTIVIDAD DE GAMMA-CAPROLACTONA Y GAMMA-HEPTALACTONA FRENTE A RADICALES OH Y ÁTOMOS DE Cl. ESTUDIO EN FOTOREACTORES DE PASO MÚLTIPLE CON FTIR IN SITU.

Baptista R. Andrea<sup>1</sup>, Gibillisco Rodrigo G<sup>2</sup> Peter Wiesen<sup>2</sup> y Teruel Mariano A<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INFIQC (CONICET, Facultad de Ciencias Químicas-Universidad Nacional de Córdoba).  
Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup>Bergische Universität Wuppertal, Institute for Atmospheric and Environmental Research  
Wuppertal, Germany  
[mteruel@fcq.unc.edu.ar](mailto:mteruel@fcq.unc.edu.ar)

Dentro de la familia de lactonas de cinco miembros con más aplicaciones se encuentra la 5-metildihidro -2 (3H) -furanona, comúnmente conocida como ( $\gamma$ ) -valerolactona (GVL)<sup>1,2</sup>. Esta lactona originada principalmente a partir de biomasa lignocelulósica se postula como un buen candidato para la producción de biocombustible con beneficios ecológicos<sup>2</sup>. Además, estos COVs pueden ser degradados por los principales oxidantes troposféricos como radicales OH o átomos de Cl. Se sabe muy poco sobre la velocidad a la que reaccionan las lactonas con estos oxidantes. En el presente trabajo se determinaron por primera vez las constantes de velocidad para las reacciones de la Gamma - caprolactona (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) y Gamma - heptalactona (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>) con radicales OH ( $k_1$  y  $k_2$ ) y con átomos de Cl ( $k_3$  y  $k_4$ ) a 298 K y presión atmosférica (en cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>):  $k_1 = (6,43 \pm 0,13) \times 10^{-12}$ ,  $k_2 = (8,79 \pm 0,20) \times 10^{-12}$ ,  $k_3 = (1,31 \pm 0,13) \times 10^{-10}$ ,  $k_4 = (1,70 \pm 0,16) \times 10^{-10}$ , respectivamente. Las constantes cinéticas se determinaron por el método relativo en un reactor de vidrio de paso múltiple de 480 L acoplado con detección FTIR *in situ*. Además, se realizó un análisis SAR de las lactonas medidas y se comparó con los estudios previos de otras reacciones de lactonas, furanonas y furanos. Los resultados cinéticos mostraron un incremento de la constante de velocidad con el número de carbonos de la cadena alquílica unida a la lactona debido al efecto inductor positivo del grupo alquilo sobre el anillo, tendencia que también se ha reportado en diferentes trabajos para esta familia de compuestos.<sup>1</sup> A partir de los estudios SAR se postularon mecanismos para las reacciones, que fueron complementados con estudios de productos usando como técnica de detección espectroscopía FT-IR. Se identificaron los principales productos formados y se cuantificaron. Estos resultados mostraron la posibilidad de apertura del anillo de la lactona y la formación de compuestos de interés atmosférico como lo son los acil-peroxi nitratos. Las implicaciones atmosféricas de las reacciones estudiadas fueron evaluadas obteniéndose tiempos de vida con átomos de cloro de 6,83 meses y 5,27 meses para la caprolactona y heptalactona, respectivamente y para los radicales OH de 21,6 horas y de 14,4 horas para la caprolactona y heptalactona respectivamente. Los cortos tiempos de vida troposféricos obtenidos muestran un impacto local de las reacciones estudiadas, donde la reacción con radicales OH es el principal sumidero de las lactonas en la atmósfera.

#### Referencias

- [1] Barnes, I., Kirschbaum, S. & Simmie, J. M. Combined experimental and theoretical study of the reactivity of  $\gamma$ -butyro-and related lactones, with the OH radical at room temperature. *J. Phys. Chem. A* 118, 5013–5019 (2014).  
[2] Yan, K., Yang, Y., Chai, J. & Lu, Y. Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals. *Appl. Catal. B Environ.* 179, 292–304 (2015).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DEL METANOL SOBRE LA CINÉTICA Y MECANISMO DE LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL 3,6-DIBUTANAL-1,2,4,5-TETROXANO (DPG) EN SOLUCIÓN

Bordón Alexander German<sup>1</sup>, Profeta Mariela Ines<sup>1</sup>, Jorge Maria Josefa<sup>1</sup>, Jorge Lilian Cristina<sup>2</sup>, Romero Jorge Marcelo<sup>1</sup> y Jorge Nelly Lidia<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>UNNE, FaCENA, Área de Química Física, LabInTam, Av. Libertad 5460, Corrientes, Argentina. (CP: 3400)

<sup>2</sup>UNNE, Facultad de Ciencias Veterinarias. Sargento Cabral 2139, Corrientes, Argentina

email@contacto.edu.ar

#### Introducción

En la actualidad los diperoxidos orgánicos cobran importancia por sus propiedades herbicidas, además de su actividad antimalárica. En este trabajo, hemos investigado la cinética y el mecanismo de la descomposición térmica del diperoxido de glutaraldeído en solución de cloroformo para tener más información acerca de la estructura y reactividad de dichas moléculas.

#### Resultados y discusión

Ampollas de vidrio Pyrex (0,4 cm di, 7 cm de largo) llenadas con 0,5 mL de solución de DPG en metanol se desgasificaron a fondo al vacío a -196°C y luego se sellaron a la llama. Se sumergen en un baño de aceite de silicona ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) a diferentes temperaturas y se retiraron después de un periodo de tiempo seleccionado. Se detuvo la reacción por enfriamiento a 0°C. El DPG remanente y los productos orgánicos de reacción se determinaron por análisis de GC, Agilent 7890A con nitrógeno como gas portador y un detector de ionización de llama.

La descomposición térmica del DPG en solución de metanol en el rango de temperatura de 130,0 a 166,0°C y la concentración inicial de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  sigue una ley cinética de primer orden hasta el 60% de conversión del DPG.

El efecto de la temperatura puede ser representada por la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k_{exp} = (16,82 \pm 0,7) - \frac{(81412,24 \pm 0,8)}{RT}$$

La gráfica de Arrhenius  $\ln k_{EXP}$  vs  $1/T$  es lineal ( $r = 0,996$ ) en el rango de temperatura de estudio lo que sugiere que los parámetros de activación calculados para la reacción de descomposición térmica del DPG pertenecen a un solo proceso, que podría ser la ruptura del enlace O-O. Además, el valor de la energía de activación correspondiente a la ecuación precedente,  $E_a = 19,5 \pm 0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  es similar a los informados para las descomposiciones unimoleculares homolíticas en solución de tetroxanos derivados (Tabla 1); confirmando que la etapa determinante de la reacción es la rotura del enlace peroxidico, para dar un intermedio birradical.

**Tabla 1.** Parámetros de activación de la termólisis de derivados. (\*diperoxido de benzaldehído)

tetroxano	$\Delta H^{0\#}/\text{Kcal mol}^{-1}$	$\Delta S^{0\#}/\text{Cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$E_a/\text{Kcal mol}^{-1}$	$\Delta G^{0\#}/\text{Kcal mol}^{-1}$
DFT	24,8 $\pm$ 0,8	-16,5 $\pm$ 1,8	25,4 $\pm$ 0,8	31,7 $\pm$ 0,8
DPG	18,6 $\pm$ 0,8	-27,8 $\pm$ 1,0	19,5 $\pm$ 0,8	30,3 $\pm$ 0,8



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACION FOTOQUIMICA DEL INDIGO EN SOLUCION CONCENTRADA

Diana M. Castellanos Rodríguez<sup>1</sup>, Eugenia P. Tomasini<sup>2,3</sup> y M. Gabriela Lagorio<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> INQUIMAE-CONICET y Departamento de Química Inorgánica, analítica y química física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, (C1428EGA), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. dianamarcelacr@gmail.com, mgl@qi.fcen.uba.ar

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Arte, Materia y Cultura (IIAC, Universidad Nacional de Tres de Febrero), Avda. Antártida Argentina 1355 (C1104ACA), CABA, Argentina. E-mail: eugeniatomasini@gmail.com

<sup>3</sup> CONICET, Godoy Cruz 2290 (C1425FQB) CABA, Argentina.

**Introducción:** El índigo es uno de los tintes orgánicos más estables a la luz, característica que explica su amplio uso en la antigüedad hasta la era premoderna. Se sabe que protegido de la luz y en un ambiente seco el índigo es muy estable y esto es lo que se observa en textiles precolombinos andinos [1] y lo que motiva su estudio en obras de arte coloniales andinas, especialmente en murales dado el excelente estado de conservación del color [2]

**Resultados:** Se obtuvieron los espectros de absorbancia y de fluorescencia (FF) para un conjunto de soluciones de índigo en cloroformo ( $1 \times 10^{-5}$ - $10 \times 10^{-5}$ ). [3] El espectro de fluorescencia mostró la formación de un dímero fluorescente. Un estudio de la agregación por espectrofotometría de absorción permitió obtener los espectros del monómero y del dímero y la constante de dimerización (Kd). El espectro del dímero resultó consistente con la formación de dímeros J y el valor de Kd calculado fue de  $4 \pm 1 \times 10^4$ . El estudio de la fluorescencia de ambas especies permitió estimar el rendimiento cuántico de fluorescencia del dímero de  $3.4 \pm 0.5 \times 10^{-4}$ , considerando como referencia un valor de  $1 \times 10^{-3}$  para el monómero [3]. Para este análisis se tuvieron en cuenta los fenómenos de reabsorción y de re-emisión de la fluorescencia [4]

**Conclusiones:** Para el índigo disuelto en cloroformo concentrado, que se encuentra en la forma Keto, se observó la formación de agregados fluorescentes de tipo J. Los resultados obtenidos constituyen una base para la futura investigación sobre la caracterización fotoquímica del índigo en matrices sólidas. Esto último resulta relevante en relación a su uso como colorante en pinturas murales y de caballetes en arte colonial andino.

#### Referencias

- 1) Sousa, M.M.; Miguel, C., Rodrigues, I., Parola, J.A., Pina, F.; Seixas de Melo, J.S.; Melo, M.J. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2008**, 7, 1353–1359.
- 2) Tomasini, E.; Castellanos Rodríguez, D.; Gómez, B. A. de Faria, D. L. A.; Rua Landa, C., Siracusano, G.; Maier, M.S. *Microchem. J.*, **2016**, 128, 172-180.
- 3) Castellanos Rodríguez, D., Tomasini, E.; Lagorio, M.G. *a enviar a Photochem. Photobiol Sci.* **2021**
- 4) Rodríguez, H.B.; Mirenda, M., Lagorio, M. G., San Román, E. *Acc. Chem. Res.*, **2019**, 52(1), 110-118.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### AISLAMIENTO DE CIC(S)SF y FC(S)SCI EN MATRIZ DE Ar

Custodio Castro Michelle T.<sup>1</sup>, Della Védova Carlos O.<sup>1</sup>, Willner Helge<sup>2</sup> y Romano Rosana M.<sup>1</sup>.

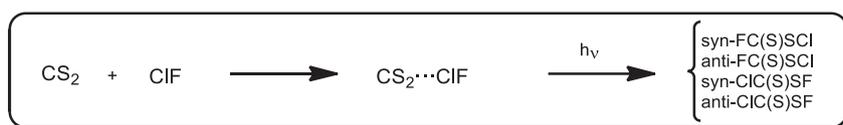
<sup>1</sup>CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (CP 1900), Argentina.

<sup>2</sup>Anorganische Chemie, Bergische Universität Wuppertal, Gaußstr. 20, D-42097 Wuppertal, Alemania.

mcustodiocastro@quimica.unlp.edu.ar

**Introducción.** Las reacciones fotoquímicas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas constituyen una vía alternativa de preparación de nuevas especies moleculares, especialmente aquellas que son inestables a temperatura ambiente.

**Resultados.** La formación de compuestos del tipo XC(S)SY (X,Y = Cl, Br, I) ha sido reportada previamente por nuestro grupo de investigación (1). En este trabajo se propone la formación de productos nóveles y su posterior caracterización mediante espectroscopia FTIR, a partir de la reacción fotoquímica entre CS<sub>2</sub> y CIF en una matriz de Ar.



La mezcla CS<sub>2</sub>:CIF:Ar con relación 1:2:200 torr fue codepositada sobre una ventana enfriada a temperaturas cercanas a los 15 K. La matriz resultante fue irradiada con radiación UV-visible ( $\lambda > 225$  nm) durante distintos periodos de tiempo. Se registraron espectros FTIR luego de cada irradiación con el objetivo de seguir la fotoevolución de la matriz. Se realizó un análisis del comportamiento de las absorciones IR en función del tiempo. Se observó la aparición de nuevas bandas, que pudieron ser asociadas a dos especies CIC(S)SF y FC(S)SCI, cada una con dos conformeros, de acuerdo al resultado obtenido de la comparación de los espectros simulados con la aproximación B3LYP/6-311G+(d,p).

**Conclusiones.** Los estudios teóricos predicen que los conformeros anti-CIC(S)SF y anti-FC(S)SCI corresponden a los rotámeros de menor energía. Las especies moleculares se formaron fotoquímicamente con la intermediación del complejo molecular CS<sub>2</sub>⋯CIF.

**Agradecimientos.** Al CONICET (PUE-17-BD20170173CO), la UNLP (UNLP-11/X822) y la ANPCyT (PICT 2014-3266).

#### Referencias

- 1) Tobón, Y. A., Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J., *Inorg. Chem*, **2007**, 46, 4692-4703.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ALIL METIL SULFURO POR PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Mario G. Díaz<sup>1</sup>, Gabriela Ferrari<sup>2,3</sup>, Matías Andrada<sup>1,3</sup>, Paulina Montaña<sup>2,3</sup>, Juan C. Garro Martínez<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Instituto Multidisciplinario de Investigaciones Biológicas (IMIBIO-SL), <sup>2</sup> Instituto de Química de San Luis (INQUISAL), Avenida Ejército de los Andes 950, San Luis. <sup>3</sup> Área de Química Física, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL, Chacabuco 917, San Luis.

Email: [mgd\\_169@hotmail.com](mailto:mgd_169@hotmail.com)

#### Introducción

Alil metil sulfuro (AMS) muestra un especial interés como agentes antioxidante. Las investigaciones actuales sobre los compuestos antioxidantes que previenen el estrés oxidativo, se centran particularmente en la reducción de las conocidas especies reactivas de oxígeno (EROs) tales como el anión radical superóxido, el radical hidroxilo y/o el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). Aquí realizamos un estudio teórico-experimental de la reacción de oxidación de AMS por peróxido de hidrógeno.

#### Metodología

Los experimentos se realizaron por fotólisis aeróbica, usando una solución acuosa del sensibilizador Riboflavina (Rf), capaz de fotogenerar  $H_2O_2$  y otras EROs [1]. Por otro lado, mediante cálculos mecano-cuánticos usando la metodología IRC (coordenadas intrínseca de reacción) se analizaron diferentes vías de reacción entre AMS y  $H_2O_2$  [2].

#### Resultados y Conclusiones

Los resultados de la fotólisis seguida por espectroscopia de absorción UV-Vis evidenciaron las interacciones tanto del sensibilizador como del sustrato con EROs fotogeneradas. La posible desactivación de las EROs fue evaluada a través del consumo de oxígeno en presencia de los desactivadores específicos: azida de sodio ( $NaN_3$ ) y catalasa (CAT). De estos perfiles es posible asegurar que AMS interacciona tanto con  $O_2(^1\Delta_g)$  como con  $H_2O_2$ . El consumo de oxígeno se incrementa en presencia de CAT, lo que puede deberse a la competencia de la enzima y de AMS por la especie  $H_2O_2$ . Se analizaron tres posibles vías de reacción entre AMS y  $H_2O_2$ , hidrogenación, sulfoxidación y epoxidación. Los resultados indicaron que la vía de hidrogenación es un proceso termodinámicamente no espontáneo, mientras que los mecanismos de sulfoxidación y epoxidación son procesos espontáneos. Sin embargo, los bajos valores de la constante de velocidad ( $k \approx 10^{-10}$  a  $10^{-30}$ ) indicarían que el  $H_2O_2$  no es la especie dominante en el proceso fotosensibilizado global.

#### Referencias

- 1) Montaña MP et al. Vitamin B2-sensitized photooxidation of structurally related dihydroxyflavonoids, *Dyes & Pigm.* 58: 113–120, 2003.
- 2) Díaz, M. et al. Scavenging of Hydrogen Peroxide by Allyl Methyl Sulfide and Diallyl Sulfide, Two Garlic Active Compounds: A Theoretical Study. DOI: 10.1002/slct.201904725



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### 4-(1'-HIDROXI-4',5'-DINITRO-NAFTALEN-2'-IL) CARBONIL-5-TRIFLUOROMETIL-2H-1,2,3-TRIAZOL: CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE INTERACCIONES MOLECULARES

Espitia Cogollo Edeimis,<sup>1</sup> Piro Oscar E.,<sup>2</sup> Echeverría Gustavo A.,<sup>2</sup> Ulic Sonia E.<sup>1,3</sup> y Jios Jorge L.<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>CEQUINOR-CONICET. Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Bv. 120 N° 1465 (1900) La Plata, Argentina. <sup>2</sup>IFLP-CONICET. Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, CC. 67 (1900) La Plata, Argentina. <sup>3</sup>Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina. <sup>4</sup>Laboratorio UPL (UNLP-CIC), Camino Centenario e/505 y 508, (1897) Gonnet, Argentina. <sup>5</sup>Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, 47 y 115, (1900) La Plata, Argentina.

[edeimisespitia@quimica.unlp.edu.ar](mailto:edeimisespitia@quimica.unlp.edu.ar)

**Introducción.** La síntesis de nuevas estructuras moleculares es un vínculo fuerte entre la ciencia y la industria.<sup>1</sup> Dentro de los estudios relevantes, las interacciones moleculares son fundamentales para entender comportamientos ya sea en sistemas químicos o biológicos.<sup>2</sup> En este trabajo se ha sintetizado un nuevo triazol, **4-(1'-hidroxi-4',5'-dinitro-naftalen-2'-il)carbonil-5-trifluorometil-2H-1,2,3-triazol** (Fig. 1), el cual ha sido caracterizado por espectroscopia (IR y RMN) y por difracción de rayos X (DRX). Además, se han identificado las principales interacciones moleculares que tienen lugar en el empaquetamiento cristalino. La caracterización ha sido complementada con cálculos computacionales.

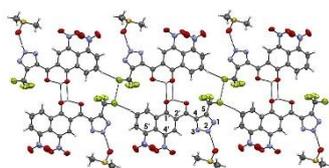


Fig. 1

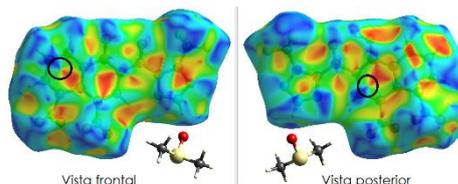


Fig. 2

**Resultados.** En el espectro IR se identificaron, tentativamente, los estiramientos de los grupos O-H, C=O, NO<sub>2</sub> y CF<sub>3</sub>. Los espectros RMN fueron medidos en acetona-*d*<sub>6</sub> y las señales tanto en <sup>1</sup>H como en <sup>13</sup>C son acordes a las esperadas para los diferentes núcleos. La estructura cristalina (DRX, Fig. 1) señala una fuerte interacción intramolecular tipo puente de hidrógeno que involucra a los grupos OH y C=O. Las moléculas se mantienen unidas por contactos asociados, principalmente, a interacciones intermoleculares OH...OC, CH...F y F...F. Por otro lado, una molécula de DMSO cristaliza junto a la estructura en estudio formando una interacción NH...OS (Figura 1). La superficie de Hirshfeld, evaluada con el descriptor *Shape Index* (Fig. 2 vistas frontal y posterior), indica además la existencia de interacciones  $\pi \cdots \pi$ .

**Conclusiones.** La interacción intramolecular le confiere planaridad a la molécula. Los contactos intermoleculares, incluido el NH...OS (DMSO), permiten que las moléculas se ordenen formando láminas unidas por interacciones tipo  $\pi$ -stacking.

#### Referencias

- 1) Ragan, J.A., Dreher, S.D., *J. Org. Chem. U.S.*, **2019**, 84, 4577–4579.
- 2) Dietrich, D. R., *Chemico-Biological Interactions. Germany*. **2021**, 335, 1–99.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### FORMACIÓN DE FOTOADUCTOS FLUORESCENTES DE PTERINA Y PÉPTIDOS DE INTERÉS BIOMÉDICO

Farías, Jesuán<sup>1</sup> ; Thomas, Andrés<sup>1</sup> ; Lhiaubet-Vallet, Virginie<sup>2</sup> ; Dántola, María Laura<sup>1</sup>  
1: Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), (CONI-CET-UNLP), La Plata, Argentina; 2: Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València, Valencia, España.

Presentador: Farias, Jesuán J. Email: [jesuan.jf@gmail.com](mailto:jesuan.jf@gmail.com)

La fotoalergia es un trastorno de fotosensibilidad asociado a una reacción de la piel al efecto combinado de una droga y la luz solar. Es el resultado de la conversión fotoquímica de un xenobiótico a un antígeno. Se atribuye a la formación de una proteína modificada que se forma por unión covalente a una droga que actúa como antígeno desencadenando una respuesta inmune.<sup>1</sup> Mientras, los agentes fotoalergénicos reportados suelen ser compuestos exógenos, hasta el momento se conocen pocos agentes endógenos involucrados en este tipo de proceso.

Las pterinas son compuestos heterocíclicos que participan en numerosas funciones biológicas. En determinadas situaciones patológicas, como el vitiligo, se acumulan en las manchas depigmentadas de la piel. Bajo excitación UV-A, son capaces de generar daño fotoinducido en ADN,<sup>2</sup> proteínas<sup>3</sup> y sus componentes. Recientemente hemos demostrado que la pterina (Ptr), derivado no sustituido, bajo radiación UV-A se une covalentemente a Ubiquitina (Ub), generando un fotoaducto que conserva las propiedades espectroscópicas del fotosensibilizador.<sup>4</sup> El Análisis por espectrometría de masa sugiere que la Ptr se une a los residuos de lisina (K) e histidina (H) de Ub. Con el fin de profundizar en el estudio de la capacidad de Ptr de formar fotoaductos con proteínas y su posible implicancia en procesos de fotoalergia, el objetivo principal de este trabajo es estudiar si Ptr es capaz de formar fotoaductos en sistemas más sencillos, tales como péptidos y aminoácidos libres, como así también, identificar su sitio de unión.

Para llevar a cabo este estudio se utilizaron como molécula blanco el aminoácido K y un péptido análogo a la hormona estimulante de la melanogénesis, al cual hemos llamado MSHYW, en el cual se conservó el residuo de K pero se remplazaron los residuos de H y metionina por Glicina. Soluciones acuosas ácidas de Ptr y la molécula blanco fueron expuestas a radiación UV-A (350 nm) por diferentes períodos de tiempo y a distinta concentración de O<sub>2</sub>. Las muestras irradiadas fueron analizadas por espectrofotometría UV-Vis, HPLC, fluorescencia estacionaria y resuelta en el tiempo y espectrometría de masas.

Los resultados obtenidos indican que como resultado de la exposición a la radiación de K en presencia de Ptr, en condiciones anaeróbicas, se forma un único producto cuyas propiedades espectroscópicas son compatibles con la presencia de Ptr en la estructura molecular del mismo. Este producto no se observa en presencia de O<sub>2</sub>. Por otra parte, el análisis por espectrometría de masas de las muestras irradiadas de MSHYW y Ptr, en ausencia de O<sub>2</sub>, confirman que se forma un producto con un peso molecular compatible a la unión de una molécula de Ptr a MSHYW.

#### Bibliografía

- 1 S. Montaro, et.al., Chem. Med. Chem, 4, 1196 (2009)
- 2 G. Petroselli, et al., J. Am. Chem. Soc., 130, 3001 (2008)
- 3 L.O. Reid, et.al, Biochemistry, 55(34), 4777 (2016)
- 4 L. O. Reid, et.al, Chem. Res. Toxicol., 32, 2250 (2019)



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE UN NUEVO FOTSENSIBILIZADOR LIPOFÍLICO SINTETIZADO A PARTIR DEL ÁCIDO PTEROICO

Fonseca, Jose<sup>1</sup>; Quindt, Matias<sup>2</sup>; Petroselli, Gabriela<sup>2</sup>; Bonesi, Sergio<sup>2</sup>; Erra-Balsells, Rosa<sup>2</sup>; Vignoni, Mariana<sup>1</sup>; Thomas, Andrés H.<sup>1</sup>

1:INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CCT La Plata-CONICET, Argentina.

2:CIHIDECAR - CONICET, Departamento de Química Orgánica, FCEyN, Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, 3er Piso, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina.

jlfonseca@inifta.unlp.edu.ar

#### Introducción

Varios grupos de compuestos heterocíclicos naturales, tales como las porfirinas, las flavinas y las pteridinas, se comportan como sensibilizadores. En particular las pteridinas son tetra-azo-naftalenos que se encuentran sustituidas en la posición 6. Este sustituyente condiciona el comportamiento fotoquímico y fotofísico de las mismas. Asimismo, son compuestos hidrosolubles con baja afinidad por membranas lipídicas, por lo que recientemente se han desarrollado nuevos derivados pteridínicos lipofílicos con el objetivo de lograr una mayor interacción con las membranas y una mayor fotoactividad sobre los lípidos<sup>1,2</sup>.

#### Resultados

La afinidad por membranas lipídicas se ha logrado uniendo cadenas alifáticas a los fotosensibilizadores mediante una reacción de sustitución nucleofílica (S<sub>N</sub>2) usando como reactivos 1-iododecano y el sensibilizador. En particular, se usaron pterina (Ptr), lumazina (Lum) y 6-carboxipterina (Cap) en *N,N*-dimetilformamida o dimetilacetamida como solvente, obteniéndose un conjunto de compuestos alquilados. En el caso de Ptr y Lum, la alquilación ocurre en el anillo pirimidínico, mientras que en Cap la reacción ocurre en el grupo carboxílico. Por otro lado, el ácido pteroico (Pte), al igual que el ácido fólico, sufre fotooxidación dando como producto 6-formilpterina (Fop), el cual se oxida fotoquímicamente a Cap<sup>3</sup>. Teniendo esto en cuenta, en este trabajo se eligió como reactivo a alquilar al Pte, que posee un grupo carboxílico en su sustituyente. La hipótesis es obtener derivados alquilados del Pte que podrán unirse a membranas lipídicas y bajo irradiación liberar Fop al medio, que es un eficiente fotosensibilizador soluble en medio acuoso.

#### Conclusiones

Empleando la misma metodología de síntesis, se obtuvo una serie de compuestos que se purificaron por extracción líquido-líquido y luego, cromatografía líquida. Uno de los compuestos mayoritarios fue caracterizado por resonancia magnética nuclear y espectrometría de masa, encontrando que presenta doble alquilación: una en el anillo pirimidínico y otra en el grupo carboxílico (*O,O*-bidecil-Pte). Asimismo, estudios preliminares muestran que *O,O*-bidecil-Pte es un compuesto más estable fotoquímicamente que su precursor no alquilado.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFECTO DE LA HUMEDAD SOBRE LA OXIDACIÓN DE ALCOHOLES CÍCLICOS ALIFÁTICOS POR EL RADICAL OH

María Garavagno, Rafael Jara-Toro, Federico Hernández, Raúl Taccone y Gustavo Pino

Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba, CONICET – UNC. Dpto. de Fisicoquímica, FCQ, Centro Láser de Ciencias Moleculares, UNC, Córdoba, Argentina.  
[magaravagno@unc.edu.ar](mailto:magaravagno@unc.edu.ar)

#### Introducción

El rol del agua en reacciones atmosféricas es, desde hace décadas, un importante tema de discusión. Investigaciones realizadas en nuestro grupo han demostrado de forma experimental que existe una dependencia cuadrática del coeficiente de velocidad ( $k$ ) de las reacciones  $\text{ROH} + \text{OH}$  ( $\text{ROH}$  = metanol, etanol y propanol) con la humedad relativa ambiente (HR).<sup>1,2</sup> Ha habido dos interpretaciones a estos resultados.<sup>1,2,3</sup>

En este contexto, se determinó experimentalmente, utilizando el método cinético relativo a 296K y presión atmosférica, la influencia de la HR sobre el  $k$  de 3 alcoholes cíclicos (cROHs): ciclobutanol (cButOH), ciclopentanol (cPentaOH) y ciclohexanol (cHexaOH) con OH. Se complementó dicho estudio con cálculos de EE utilizando el uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc\_PVDZ como nivel de teoría.

#### Resultados y conclusiones

Se encontró una correlación lineal entre el  $k$  de cButOH y cPentaOH con OH y la HR, siendo más significativo dicho efecto sobre la velocidad de reacción de cPentaOH. Para la reacción de cHexaOH + OH, no se encontraron evidencias experimentales de un efecto significativo del agua sobre  $k$ .

De las energías relativas de Gibbs de la reacción húmeda vs seca de cButOH + OH, se concluyó que la estabilización de los TS por interacción con una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  no es suficiente para explicar el aumento del  $k$  como consecuencia de una catálisis homogénea en fase gaseosa. Se asoció dicho aumento a un proceso de catálisis heterogénea, el cual ocurre en microgotas existentes en el medio de reacción o en las paredes húmedas del reactor. Se encontró una correlación inversa entre el grado de dependencia de los  $k$  con HR y la solubilidad de Henry de los cROHs, lo cual indica que la catálisis no ocurre en el interior de las microgotas con los reactantes solvatados, sino sobre las superficies de las mismas por la co-adsorción del alcohol y el precursor ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) del OH. Los momentos dipolares de los cROHs mostraron una buena correlación con el grado de dependencia del  $k$  con HR, reforzando ésta última hipótesis.

#### Referencias

- 1) Jara-Toro, R. A.; Hernández, F. J.; Taccone, R. A.; Lane, S. I.; Pino, G. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 2166 – 2170
- 2) Jara-Toro, R. A.; Hernández, F. J.; Garavagno, M.A.; Taccone, R. A.; Pino, G. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 27885 – 27896
- 3) Weber, I; Bouzidi, H.; Krumm, B.; Schoemaeker, C.; Tomas, A.; Fittschen, C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22, 7165 – 7168.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CHEMICAL BONDING IN EXCITED STATES FROM TOPOLOGICAL APROXIMATIONS: THE [2+2] CYCLOADDITION.

Guerra Madera Cristian Javier<sup>1</sup>, Chamorro Eduardo<sup>2</sup> y Ayarde Henriquez Leandro<sup>3</sup>.

Dirección postal de los autores

[c.guerramadera@uandresbello.edu.co](mailto:c.guerramadera@uandresbello.edu.co)<sup>1</sup>, [echamorro@unab.cl](mailto:echamorro@unab.cl)<sup>2</sup>, [layarde86@gmail.com](mailto:layarde86@gmail.com)<sup>3</sup>

#### Introducción

La topología de la Función de Localización Electrónica (ELF) combinada con la teoría de catástrofes de Thom constituye un poderoso marco interpretativo para procesos y reacciones químicas<sup>1-3</sup>. La naturaleza de la formación/ruptura de enlaces puede ser caracterizada en términos de las llamadas catástrofes elementales, asociadas a la aparición de puntos críticos degenerados en el campo gradiente de la ELF. En el ámbito de las reacciones químicas que transcurren en el estado fundamental, el modelo BET (Bonding Evolution Theory) ha proporcionado importantes avances en el entendimiento de los mecanismos de reacción de las reacciones pericíclicas<sup>4-7</sup>, reacciones de sustitución, reacciones organometálicas mostrando la forma en la que se produce el flujo electrónico a lo largo de la coordenada de reacción y permitiendo además identificar los eventos químicos significativos que tienen lugar en los estados de transición o en un punto dado en la coordenada de reacción. *Pese a lo anterior, es preciso señalar que el estudio de reacciones que transcurren en estados electrónicos excitados ha recibido mucho menos atención (entre estos se destacan los aportes realizados por Pendas y colaboradores quienes determinaron que efectos como la bosonización de pares electrónicos y la alta deslocalización electrónica acompaña a la formación de los enlaces químicos en estados electrónicos excitados)*<sup>8,9</sup>. El presente trabajo se enfoca precisamente en avanzar en estudios que muestran la utilidad de las herramientas topológicas para explicar propiedades de enlace y deslocalización en reacciones pericíclicas que transcurren estados electrónicos excitados.

Para este propósito, la reacción cicloadición tipo [2+2] en los estados excitados  $S_1$  fue escogida como sistema de estudio.

La fotoquímica de la cicloadición tipo [2+2] ha sido ampliamente estudiado por Bernardi y colaboradores<sup>10,11</sup>, sin embargo no se ha profundizado en la explicación de como están ocurriendo los rearrreglos electrónicos de origen los enlaces C-C conforme transcurre la reacción, por lo que algunos aspectos electrónicos del mecanismo [2+2] en estados excitados permanecen incomprendidos. En este contexto, los mecanismos propuestos por Woodward-Hoffman, Bernardi et al, son analizados desde el marco conceptual de la BET.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### AVANCES SOBRE LA FOTOQUÍMICA DE LOS FENAMATOS

Gutiérrez Eduardo L.<sup>1,2\*</sup>, Miskoski Sandra<sup>3</sup>, Massad Walter<sup>3</sup>, Montaña Paulina<sup>1</sup>, Ferrari Gabriela<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INQUISAL-CONICET, San Luis, Argentina – Área de Química Física, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera 5700, San Luis, Argentina.

<sup>2</sup> Área de Química Orgánica, FQByF, UNSL, Chacabuco y Pedernera 5700, San Luis, Argentina.

<sup>3</sup> Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS). CONICET – UNRC. Dpto. de Química – FCEF-QyN - Universidad Nacional de Río Cuarto, 5800, Río Cuarto, Argentina

\* [egutierrez@unsl.edu.ar](mailto:egutierrez@unsl.edu.ar)

**Introducción:** los fenamatos (Fs), antiinflamatorios no esteroides (AINEs) derivados del ácido antranílico, utilizados en medicina humana y veterinaria, y postulados como neuroprotectores en modelos de roedores<sup>1</sup>, han sido clasificados como *nuevos contaminantes emergentes* por su presencia en cuerpos de aguas superficiales en distintas ciudades del mundo<sup>2</sup>. El estudio de las interacciones de los Fs con especies reactivas de oxígeno (EROs) generadas por fotosensibilización permitirá (1) evaluar el potencial rol de los Fs como antioxidantes en situaciones de estrés oxidativo<sup>3</sup>, (2) conocer sus posibles transformaciones en ambientes naturales acuáticos bajo irradiación natural<sup>2</sup>, y (3) diseñar alternativas para su degradación y eliminación de aguas residuales mediante procesos fotosensibilizados<sup>4</sup>.

**Resultados:** hemos determinado las constantes bimoleculares de desactivación total ( $k_t$ ) y reactiva ( $k_r$ ) de oxígeno molecular singlete ( $O_2(^1\Delta_g)$ , generado utilizando Rosa de Bengala como sensibilizador) por Fs (**Tabla 1**). Asimismo, hemos avanzado sobre el estudio del sistema fotosensibilizado Fs/riboflavina (RF), estimando las constantes bimoleculares de desactivación ( $^3k_q$ ) del estado  $^3RF^*$  por Fs (**Tabla 1**). Las aminas aromáticas son conocidos desactivadores de los estados  $^1RF^*$  y  $^3RF^*$  por transferencia electrónica ( $eT$ )<sup>5-6</sup>. En este sentido, los datos estimados a partir de la ecuación de Rehm-Weller<sup>5-6</sup> muestran que la  $eT$  sería termodinámicamente favorable ( $\Delta G^\circ_{eT} < 0$ ) para los Fs actuando como donores y RF como aceptor de electrones.

**Tabla 1.** Constantes cinéticas bimoleculares de los procesos fotosensibilizados

Fenamatos	$k_r / L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_t / L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_r/k_t$	$^1k_q / L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$^3k_{q,ap} / L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Ác. fenámico (FEN)	$1,97 \times 10^7$	$3,03 \times 10^7$	0,65	No detectada	$1,97 \times 10^{10}$
Ác. flufenámico (FLUF)	$1,67 \times 10^7$	$1,84 \times 10^7$	0,91	No detectada	$1,83 \times 10^{10}$
Ác. mefenámico (MEF)	$2,59 \times 10^7$	$9,37 \times 10^7$	0,28	No detectada	$0,86 \times 10^{10}$
Ác. tolfenámico (TOLF)	$1,48 \times 10^7$	$3,22 \times 10^7$	0,46	No detectada	$1,36 \times 10^{10}$

**Conclusiones:** la contribución de mecanismos de desactivación reactiva de  $O_2(^1\Delta_g)$  por Fs puede ser evaluada en función del cociente  $k_r/k_t$ . MEF presenta el menor de estos cocientes, por lo cual sería en principio el más eficiente en un potencial rol como antioxidante frente a  $O_2(^1\Delta_g)$ , ya que el proceso de desactivación sería predominantemente físico. Por el contrario, FLUF, FEN y TOLF presentan mayores contribuciones reactivas, y serían más susceptibles de ser oxidados por  $O_2(^1\Delta_g)$ , lo cual representaría una alternativa para su degradación fotosensibilizada en procesos de remediación de aguas residuales. Las  $^3k_q$  estimadas se encuentran próximas al control difusional, indicando una desactivación muy eficiente de  $^3RF^*$  por fenamatos. La  $eT$  podría ser la vía de desactivación de  $^3RF^*$  por Fs como lo muestran los cálculos termodinámicos teóricos preliminares.

**Referencias** 1) Daniels, M. J. D., *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12504. 2) Davis, C. A. *Environ. Sci.: Processes Impacts*. **2017**, 19, 656-665. 3) Dumont, M. *Free Radic. Biol. Med.* **2011**, 51(5), 1014-1026. 4) Koumaki, E. *Chemosphere*. **2015**, 138, 675-681. 5) Porcal, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4123-4128. 6) Martínez-Haya, R. *EurJOC*. **2017**, 2164-2169.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICA IR DE $\text{CDCl}_3$ EN MEZCLAS CON DIFERENTES GASES DE INTERÉS ATMOSFÉRICO

Gómez Nicolás<sup>1</sup> y Codnia Jorge<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones, DEILAP (CITEDEF, UNIDEF, CONICET), Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina

[ndgomez@citedef.gob.ar](mailto:ndgomez@citedef.gob.ar)

[jcodnia@citedef.gob.ar](mailto:jcodnia@citedef.gob.ar)

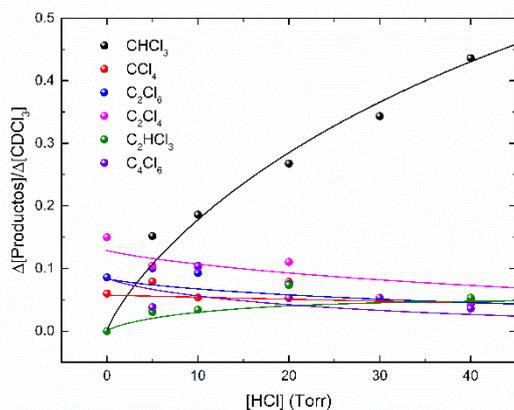
#### Introducción

La descomposición de compuestos halogenados puede conducir a la formación de especies radicales altamente reactivas. En el presente trabajo estudiamos los mecanismos de reacción, relevantes en la formación de productos luego de la Disociación Multifotónica IR (DMFIR) de  $\text{CDCl}_3$ . Utilizando un láser de  $\text{CO}_2$  TEA se irradiaron mezclas en fase gaseosa de  $\text{CDCl}_3$  con Ar, HCl,  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_2$ . Se determinaron los productos a partir de espectrometría IR por transformada de Fourier (FTIR). El mecanismo principal de la DMFIR de  $\text{CDCl}_3$  es  $\text{CDCl}_3 + nh\nu \rightarrow \text{CCl}_2 + \text{DCl}$ . Por lo tanto, comprender los mecanismos de reacción que sigue el radical  $\text{CCl}_2$  es de gran importancia para la caracterización de los productos hallados.

#### Resultados

En las muestras con Ar los productos principales fueron  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  y  $\text{C}_4\text{Cl}_6$ . En las mezclas con HCl se obtuvieron adicionalmente  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ . En las mezclas con  $\text{O}_2$  los únicos productos hallados fueron  $\text{CCl}_2\text{O}$ , CO y  $\text{CCl}_4$ , y en las mezclas con  $\text{NO}_2$  se identificó  $\text{CCl}_2\text{O}$  como producto único. A modo de ejemplo en la Figura 1 se muestra la eficiencia de formación de los productos, en la irradiación de las mezclas con diferentes presiones de HCl.

Figura 1. Eficiencia de formación de productos en la descomposición de  $\text{CDCl}_3$  en mezclas con HCl.



Cl, HCl y  $\text{NO}_2$ , obteniendo  $k_{\text{Cl}} = 2,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\text{HCl}} = 1,7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\text{NO}_2} = 2,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### Conclusiones

El mecanismo propuesto permitió explicar la formación de productos en los experimentos de la DMFIR de  $\text{CDCl}_3$  en mezclas con diferentes gases. La reacción de recombinación entre radicales ocurre principalmente vía el canal de recombinación  $\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}$ . La cinética del radical  $\text{C}_2\text{Cl}_3$  es de gran relevancia en el mecanismo propuesto. En este sentido, se determinaron los parámetros cinéticos de las reacciones del radical  $\text{C}_2\text{Cl}_3$  con



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### REACCIONES DEL RADICAL $\text{CCl}_2$ CON MOLÉCULAS DIATÓMICAS HALOGENADAS

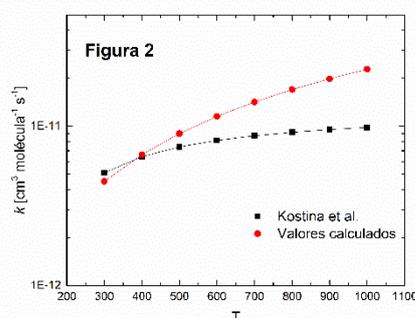
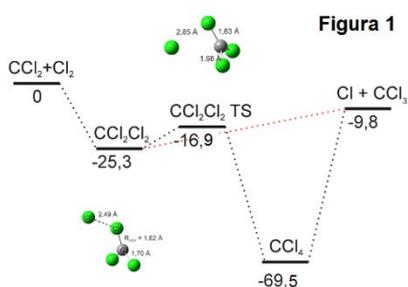
Gómez, Nicolás Damián<sup>1</sup>, Cobos, Carlos Jorge<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones, DEILAP (CITEDEF, UNIDEF, CONICET), Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA, (CONICET, UNLP) La Plata, Buenos Aires, Argentina  
ndgomez@citedef.gob.ar

**Introducción.** El radical  $\text{CCl}_2$  es una especie muy reactiva que participa en procesos de inserción vía la formación de enlaces simples y dobles. En el presente trabajo estudiamos teóricamente las reacciones del radical  $\text{CCl}_2$  con los compuestos  $\text{XY}$  ( $\text{X, Y} = \text{F, Cl, Br}$  y  $\text{I}$ ).

**Resultados.** La información termoquímica para los compuestos conteniendo átomos de  $\text{F, Cl}$  y  $\text{Br}$  se obtuvo a partir de los métodos ab initio de alto nivel CBS-QB3, G4(MP2) y G4, mientras que para las reacciones conteniendo átomos de yodo se utilizaron los métodos ab initio de alto nivel G4(MP2)-XK-D y G4-T. A título de ejemplo, en la Figura 1 se muestra el diagrama de energía potencial (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) obtenido para la reacción  $\text{CCl}_2 + \text{Cl}_2$ . La información resultante se utilizó para calcular las constantes de velocidad en el límite de alta presión, utilizando los modelos de canales estadísticamente adiabáticos SACM y SACM/CT. En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos para la reacción  $\text{CCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{CCl}_3$ , junto a los determinados experimentalmente por Kostina et al. (*J. Phys. Chem. A*, 107, 10292-10295 (2003)).



**Conclusiones.** Los cálculos ab initio mostraron que, como la reacción mencionada, las otras reacciones investigadas pueden proceder vía un canal de estabilización, a través de la formación del compuesto del tipo  $\text{CCl}_2\text{XY}$  o, vía un canal de eliminación de uno de los halógenos, para la formación de productos  $\text{CCl}_2\text{X} + \text{Y}$ . Los resultados teóricos aquí obtenidos muestran buen acuerdo con los experimentales. Se complementarán todos los estudios mencionados con una caracterización de las constantes de velocidad en función de la presión y la temperatura.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### FOTOOXIDACIÓN DEL *TRANS*-2-OCTENO Y CICLOHEPTENO POR RADICALES OH, ÁTOMOS Cl Y MOLÉCULAS O<sub>3</sub> A 298 K Y PRESIÓN ATMOSFÉRICA.

Imwinkelried, Gabriel<sup>1</sup>, Wiesen, Peter<sup>2</sup>, Teruel, Mariano<sup>1</sup> y Blanco, María Belén<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET, Dpto. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, UNC. Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup>Bergische Universität Wuppertal, Institute for Atmospheric and Environmental Research, 42097 Wuppertal / Germany.

[gimwinkelried@unc.edu.ar](mailto:gimwinkelried@unc.edu.ar); [m.belen.blanco@unc.edu.ar](mailto:m.belen.blanco@unc.edu.ar).

**Introducción:** En la tropósfera, los compuestos orgánicos volátiles (COVs) reaccionan con diversas especies oxidantes como los radicales OH o nitratos (NO<sub>3</sub>), las moléculas de ozono (O<sub>3</sub>) y los átomos de cloro (Cl) en zonas marinas y/o industriales. La fotooxidación de éstos compuestos genera productos de reacción que contribuyen a la formación de smog fotoquímico y generan núcleos de condensación favoreciendo la formación de aerosoles orgánicos secundarios (SOA)<sup>[1]</sup>. Parte de los COVs son alquenos emitidos por diversas actividades humanas, como por ejemplo el uso de motores de combustión.<sup>[2]</sup> Por lo tanto, en este trabajo se presenta el estudio de las reacciones del *trans*-2-octeno y el ciclohepteno con radicales OH, átomos de Cl y moléculas de O<sub>3</sub> a 298 K y presión atmosférica utilizando dos fotoreactores, uno de vidrio de 480 L y otro de cuarzo de 1080 L acoplados ambos a la técnica de Espectroscopía Infrarroja (FTIR) *in situ*.

**Resultados:** Este trabajo informa el primer estudio cinético para las reacciones de *trans*-2-octeno con átomos Cl y moléculas O<sub>3</sub>. Además, el uso de la técnica espectroscópica FTIR *in situ* para la determinación de las reacciones de los radicales OH, átomos Cl y moléculas O<sub>3</sub> con *trans*-2-octeno ( $k_1, k_2, k_3$ ) y ciclohepteno ( $k_4, k_5, k_6$ ), respectivamente se realizó por primera vez. Los coeficientes de velocidad se midieron utilizando la técnica relativa con dos compuestos de referencia. Se obtuvieron los siguientes coeficientes de velocidad (en unidades de cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>):  $k_1 = (8.51 \pm 1.86) \times 10^{-11}$ ,  $k_2 = (4.47 \pm 1.39) \times 10^{-10}$ ,  $k_3 = (1.14 \pm 0.45) \times 10^{-17}$ ,  $k_4 = (7.84 \pm 1.78) \times 10^{-11}$ ,  $k_5 = (5.46 \pm 1.91) \times 10^{-10}$ ,  $k_6 = (2.90 \pm 0.92) \times 10^{-17}$ . Los datos cinéticos fueron comparados con valores informados previamente para compuestos de estructura similar según tendencias de reactividad. Los tiempos de vida troposféricos de estos compuestos fueron estimados para cada uno de los oxidantes estudiados.

**Conclusiones:** La utilización de dos compuestos de referencia y la comparación con otras técnicas experimentales muestran valores cercanos. Se demostró una buena correlación lineal para los coeficientes de velocidad de ambos compuestos y un fuerte predominio de la degradación a través de la adición del oxidante al doble enlace a pesar de la presencia de otros grupos funcionales en sus estructuras. Se concluyó que la principal vía de degradación para ambos compuestos es la degradación por radical OH.

#### Referencias:

[1] Atkinson, R. y Arey, J. *Atmos. Environ.* **2003**, 37, S197-S219.

[2] Lindgren, M.; Arrhenius, K.; Larsson, G.; Båfver, L.; Arvidsson, H.; Wetterberg, C.; Hansson, P. A y Rosell, L. *Atmos. Environ.* **2011**, 45 (30), 5394–5398.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTOS DINÁMICOS EN LA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL. ANIÓN ACETILACETONATO COMO MOLÉCULA DE PRUEBA.

Jara-Toro Rafael A.<sup>1</sup>, Noble Jennifer<sup>2</sup>, Dedonder-Lardeux Claude<sup>2</sup>, Jouvét Christophe<sup>2</sup>  
y Pino Gustavo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET–UNC. Dpto. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina  
<sup>2</sup> Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires (PIIM), UMR-CNRS 7345, Aix-Marseille Université, Avenue Escadrille Normandie-Niémen, 13397 Marseille Cedex 20, France  
rajarat@unc.edu.ar

#### Introducción:

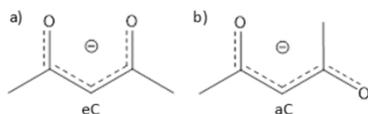


Figura 1: Confórmeros propuestos para AcAc<sup>-</sup>

El anión acetilacetonato (AcAc<sup>-</sup>) posee varios isómeros geométricos. Si bien el isómero más estable es el que se muestra en la Figura 1.b (aC), cuando el anión es obtenido a partir de sales de metales de transición (ej: Zn<sup>+2</sup>) con los cuales forma quelatos bidentados, la forma que se encuentra tanto en

solución como en fase gaseosa es la mostrada en la Figura 1.a (eC).<sup>1,2</sup> El isómero eC además cuenta con varios confórmeros rotacionales. En tal sentido, en este trabajo se presenta un estudio teórico y experimental de la estructura de AcAc<sup>-</sup> mediante espectroscopía fotoelectrónica en el UV de iones fríos (20-50K)<sup>3</sup> en fase gaseosa. Los iones AcAc<sup>-</sup> fueron generados en una fuente de Electrospray (ESI) y conducidos a una trampa cuadrupolar (QIT) donde fueron enfriados a 20-50 K e interrogados por un láser UV sintonizable.

#### Resultados y Conclusiones:

Se encontró que el espectro de fotodesprendimiento del electrón del anión AcAc<sup>-</sup> muestra dos bandas de absorción. Una en el visible (425-470 nm) correspondiente a fotodesprendimiento y otra en el UV (300-345 nm) asignada a la excitación electrónica del anión seguida por fotodesprendimiento. Las bandas fueron asignadas por comparación con cálculos teóricos y comparadas con los espectros simulados para diversas geometrías en la hipersuperficie de energía potencial (hSEP) obtenidas a través de dinámica molecular *ab initio* a 50K. La geometría que mejor ajusta los espectros no corresponde al mínimo global.

#### Referencias:

- 1) Irikura K. K., *Int. J. Mass Spectrom.*, **1999**, 185, 577–587.
- 2) Sharpe P. and Richardson D. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8339–8346.
- 3) Pino G., Jara-Toro R., Aranguren-Abrate J., Dedonder-Lardeux C. and Jouvét C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 21, 1797–1804.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### $\beta$ -aminoenonas a partir de benzopiran-4-onas: síntesis y caracterización de un nuevo derivado

Jios Eliana,<sup>1</sup> Contreras Aguilar E.,<sup>1</sup> Piro Oscar E.,<sup>3</sup> Echeverría Gustavo A.,<sup>3</sup> Jios Jorge L.<sup>4</sup> y Ulic S. E.,<sup>1,2</sup>

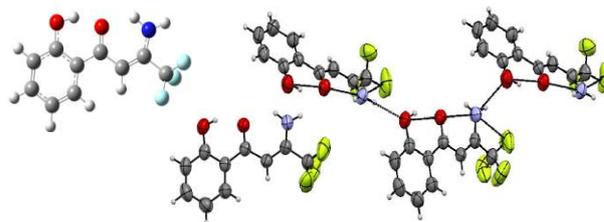
<sup>1</sup>CEQUINOR, Dpto. de Química, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, La Plata, R. Argentina. <sup>2</sup>Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina. <sup>3</sup>Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP e Instituto IFLP (CONICET, CCT-La Plata), C.C. 67, 1900 La Plata. <sup>4</sup>Laboratorio UPL (UNLP-CIC), Camino Centenario e/505 y 508, (1897) Gonnet, Argentina.

[elianaj96@hotmail.com](mailto:elianaj96@hotmail.com)

**Introducción:** Las  $\beta$ -aminoenonas son compuestos orgánicos que se caracterizan por contener en su esqueleto principal los grupos amino, y carbonilo conjugados a través de un alqueno, con la estructura N=C=C=O. Esto justifica que las  $\beta$ -aminoenonas muestren características químicas afines tanto a los grupos carbonilos  $\alpha,\beta$ -insaturados como a las enaminas convirtiéndose en vinílogos de amida.<sup>[1]</sup> En este trabajo se presenta un estudio experimental y teórico de (2Z)-3-amino-4,4,4-trifluoro-1-(2-hidroxifenil)but-2-en-1-ona. Estos compuestos se obtienen por una estrategia general mediante adición nucleofílica de aminas primarias a cromonas 2-trifluorometil sustituidas.<sup>[2]</sup> En este caso particular se empleó amoníaco como nucleófilo.

**Resultados:** Para la caracterización de esta nueva aminoenona se midieron los espectros de IR, Raman, UV-Vis, RMN y su estructura cristalina se determinó por difracción de rayos X (DRX). Los cálculos computacionales con nivel de teoría B3LYP/6-31g (d) permitieron predecir la geometría molecular y simular los espectros vibracionales y electrónicos. La estructura molecular obtenida por DRX indica que la molécula cristaliza en el sistema monoclinico adoptando el grupo espacial P2<sub>1</sub>/c, con Z=4 moléculas por celda. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, permitieron la asignación inequívoca de todas las señales [<sup>1</sup>H:  $\delta$  = 12,72 (s, OH); 9,1 (br.s, NH); 5,6 (br.s, NH) ppm y <sup>13</sup>C:  $\delta$  = 195,38 (C=O); 149,29 (q, C9, J = 33 Hz); 120,43 (q, CF<sub>3</sub>, J = 276 Hz); 89,27 (q, C8, J = 3.5 Hz) ppm].

**Conclusiones:** La presencia de las interacciones intramoleculares fuertes OH...OC y NH...OC son las responsables de la planaridad del compuesto, mientras que los contactos intermoleculares HN...OH favorecen el ordenamiento de las moléculas en el cristal.



#### Referencias:

- [1] Espitia Cogollo, E. et al. *Cryst. Res. Technol.* **2021**, *56*, 2000162.  
[2] Castañeda, I. C. H., Et al. *Tetrahedron Lett. UK.*, **2011**, *52*, 1436–1440.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CINÉTICA Y DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE LA OXIDACIÓN INICIADA POR RADICALES OH DE ALIL METIL SULFURO Y ALIL ETIL SULFURO

L-Cardona Alejandro<sup>1</sup>, Gibilisco Rodrigo<sup>2</sup>, Rivela Cynthia<sup>1</sup>, Blanco Belen<sup>1</sup>, Wiesen Peter<sup>2</sup>, y Teruel Mariano<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (I.N.F.I.Q.C.), CONICET, Dpto. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup> Institute for Atmospheric and Environmental Research, Faculty for Mathematics and Natural Sciences, University of Wuppertal, D-42097 Wuppertal, Germany.  
acardona@unc.edu.ar

**Introducción:** Las reacciones de compuestos orgánicos volátiles que contienen azufre (VOSC) son especialmente interesantes ya que, en la mayoría de los casos, tienden a formar dióxido de azufre, que es conocido por su capacidad para acidificar las lluvias y su participación en la formación de núcleos de condensación de aerosoles y nubes (CCN), lo que afecta el equilibrio radiativo de la Tierra y sirve como marco para reacciones heterogéneas en la atmósfera.<sup>1</sup> En este trabajo se ha realizado el estudio de la cinética, distribución de productos y de mecanismos de oxidación de alil metil sulfuro (AMS,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SCH}_3$ ) y alil etil sulfuro (AES,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ) iniciados por radicales OH.

**Resultados y Conclusiones:** Los coeficientes de velocidad de oxidación iniciada por radicales OH de AMS y AES se han determinado a la presión atmosférica del aire sintético y 298 K:  $k_{\text{AMS}}=(4,98 \pm 1,42)$  y  $k_{\text{AES}}=(6,88 \pm 1,49) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  mediante FTIR, utilizando el método relativo. Los rendimientos molares de los productos principales de reacción de AMS con radicales OH formados en ausencia y presencia de óxidos nítricos ( $\text{NO}_x$ ) fueron los siguientes: dióxido de azufre ( $95 \pm 12\%$ ) y ( $51 \pm 12\%$ ) y para acroleína ( $50 \pm 9\%$ ) y ( $41 \pm 9\%$ ). En la reacción de AES con radicales OH se obtuvieron los siguientes rendimientos molares: dióxido de azufre ( $88 \pm 13\%$ ) y ( $56 \pm 12\%$ ) y acroleína ( $36 \pm 9\%$ ) y ( $41 \pm 9\%$ ). Se observó que en los experimentos en los que se utilizó  $\text{H}_2\text{O}_2$  como fuente de radicales OH, los rendimientos fueron casi el doble de los obtenidos en los experimentos con  $\text{CH}_3\text{ONO}$ . Trabajos anteriores reportaron que la presencia de  $\text{NO}_x$  en la reacción de radicales DMS + OH provocó una reducción del rendimiento de  $\text{SO}_2$  a 20-30%, a través de la formación de radicales  $\text{CH}_3\text{S(O)}_x$ .<sup>2</sup> Los rendimientos obtenidos para la formación de acroleína por encima del 35% sugieren que la abstracción de Hidrogeno en C3 podría jugar un papel importante en el mecanismo de oxidación como la adición del doble enlace. Dado que, según los mecanismos propuestos, la acroleína está formada exclusivamente por la vía de abstracción de hidrógeno

#### Referencias

1. Forster, P. *et al.* Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. Chapter 2. in *Climate Change 2007. The Physical Science Basis* (2007).
2. Patroescu, I. V., Barnes, I., Becker, K. H. & Mihalopoulos, N. FT-IR product study of the OH-initiated oxidation of DMS in the presence of  $\text{NO}_x$ . *Atmos. Environ.* **33**, 25–35 (1998).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN EN FASE GASEOSA DE TRIFLUOROMETILNITRATO

L-Cardona Alejandro, Salas Juana, Malanca Fabio E. y Burgos Paci Maximiliano.

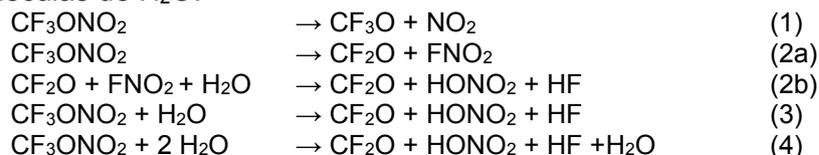
INFIQC - CONICET- Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria (X5000HUA), Córdoba. [acardona@unc.edu.ar](mailto:acardona@unc.edu.ar)

#### Introducción

Las emisiones antropogénicas de compuestos hidrofluorocarbonados (HFCs) llevan a la formación de radicales fluorados en la atmósfera. Esto conlleva al interés de comprender el destino atmosférico de estos compuestos y sus productos de degradación, especialmente radicales como el  $\text{CF}_3\text{O}^1$ . En este trabajo se estudió la degradación en presencia y ausencia de moléculas de agua del nitrato del trifluorometilo (TFMN) producido en la reacción de radicales  $\text{CF}_3\text{O}$  con  $\text{NO}_2$ . El objetivo principal es proponer un mecanismo de degradación y validar los resultados obtenidos experimentalmente.

#### Resultados y conclusiones

Los resultados experimentales indican una rápida descomposición del TFMN en presencia de agua dando lugar a la formación de  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{HNO}_3$ . En los estudios teóricos del TFMN se consideraron las diversas vías de su degradación en presencia de una y dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ :



Empleando la metodología MP2/aug-cc-pVTZ se determinó que la barrera de descomposición para las vías 1 y 2 es endotérmica en 52,6 y 25,8 kcal/mol, respectivamente. La vía 3, donde una molécula de TFMN reacciona con una molécula de agua, posee una barrera de 18,2 kcal/mol; mientras que la vía 4 en la cual una molécula de agua reacciona con el TFMN y otra es mediadora de puentes de hidrógeno, la barrera se reduce a 4,5 kcal/mol.

Los resultados experimentales y computacionales sugieren que la descomposición del TMNF es acelerada por la interacción con moléculas de agua que permiten la formación de estados de transición cíclicos de baja energía que favorecerían la reacción. Se observó que, al igual que en el sistema  $\text{CF}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ,<sup>2,3</sup> el  $\text{H}_2\text{O}$  sirve como un "intercambiador de hidrógeno" entre el oxígeno y el flúor promoviendo la descomposición en  $\text{HONO}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{O}$  y  $\text{HF}$  a través de la reducción de la barrera de activación.

#### Referencias

- 1) Wallington, T.J., Sulbaek Andersen, M.P., Nielsen, O.J. *Adv. Atmos. Chem.* **2016**, 1, 305–402.
- 2) Schneider, W.F., Wallington, T.J. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6097–6103.
- 3) Francisco, J.S. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 218, 401–405..



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN TROPOSFÉRICA DE UNA SERIE DE DICETONAS FLUORADAS INICIADA POR RADICALES OH.

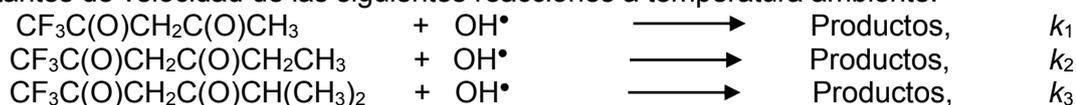
Lugo Pedro<sup>1</sup>, Straccia Vianni<sup>1</sup>, Rivela Cynthia<sup>1</sup>, Patroescu-Klotz Iulia<sup>2</sup>, Illmann Niklas<sup>2</sup>, Wiesen Peter<sup>2</sup>, Teruel Mariano<sup>1</sup> and Blanco Maria Belen<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> LUQCA-Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (I.N.F.I.Q.C.), Dpto. de Fisicoquímica. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

E-mail: m.belen.blanco@unc.edu.ar

<sup>2</sup> Institute for Atmospheric and Environmental Research, Bergische Universität Wuppertal, 42097 Wuppertal, Germany.

**Introducción:** las dicetonas se caracterizan por la presencia de dos grupos carbonilo (C=O) separados por un átomo de carbono y presentan un equilibrio ceto-enólico. Si los aceptores de enlaces de hidrógeno están cerca, cambia el equilibrio a su forma enólica<sup>1</sup>. Por sus propiedades, las dicetonas se han utilizado en la industria química<sup>2</sup>, por ejemplo: CF<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub> (1,1,1-Trifluoro-2,4-pentanodiona) se usa como ligando quelante<sup>3</sup> y para la preparación de trifluorometil pirimidinas por reacción con guanidinas. Sin embargo, hasta donde sabemos, aún no se han evaluado los efectos de estos compuestos en la química de la atmósfera, por lo cual, el objetivo es determinar las constantes de velocidad de las siguientes reacciones a temperatura ambiente:



**Materiales y métodos:** se realizaron experimentos cinéticos utilizando dos cámaras de simulación atmosférica: una ubicada en la Universidad de Wuppertal-Alemania acoplado a Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y otra ubicada en la Universidad Nacional de Córdoba (LUQCA) acoplada con Cromatografía Gaseosa con detector de Llama (GC-FID) a (990 ± 10) mbar de aire y una temperatura de (298 ± 3) K.

**Resultados:** se obtuvieron las siguientes constantes de velocidad (cm<sup>3</sup>molécula<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) con análisis por FTIR:  $k_1(\text{TFP}+\text{OH})=(1,30 \pm 0,22) \times 10^{-11}$ ,  $k_2(\text{TFH}+\text{OH})=(2,25 \pm 0,45) \times 10^{-11}$ ,  $k_3(\text{TFMH}+\text{OH})=(3,19 \pm 0,38) \times 10^{-11}$ . Por otro lado, las constantes de velocidad que se obtuvieron por GC-FID (cm<sup>3</sup>molécula<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) fueron:  $k_1(\text{TFP}+\text{OH})=(1,27 \pm 0,30) \times 10^{-11}$ ,  $k_2(\text{TFH}+\text{OH})=(2,07 \pm 0,48) \times 10^{-11}$ ,  $k_3(\text{TFMH}+\text{OH})=(3,47 \pm 0,84) \times 10^{-11}$ .

**Conclusiones:** el presente trabajo representa el primer estudio cinético para las tres reacciones estudiadas en condiciones atmosféricas. Los coeficientes de velocidad muestran una disminución de las reacciones estudiadas cuando el número de sustituyentes CH<sub>3</sub> disminuyó frente a radicales OH. Además, con los datos cinéticos obtenidos se estimaron los tiempos de vida troposféricos de estas dicetonas fluoradas.

#### Referencias

- 1) Burdett J., L., Rogers M., T. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86: 2105–2109
- 2) Włodzimierz U., Katarzyna J., Katarzyna W., Andrzej G. *CHEMIK*, **2011**, 65, 4, 273-282
- 3) Russian Chemical Reviews. **1981**. 50, 180



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### FOTODISOCIACIÓN DE ALQUILNITRITOS DE INTERÉS ATMOSFÉRICO: ESTUDIOS EXPERIMENTALES MEDIANTE CARTOGRAFÍA DE VELOCIDADES POR IMÁGENES DE IONES

Mahecha Genesys<sup>1</sup>, Cachón Javier<sup>2</sup>, Chicharro David<sup>2</sup>, Recio Pedro<sup>2</sup>,  
Bañares Luis<sup>2</sup>, Pino Gustavo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INFIQC- Depto. de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, Pab. Argentina, Ala 1, (5000) Córdoba.

<sup>2</sup>CLUR- Depto. de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense S/N, (28040) Madrid España  
[genesys.mahecha@unc.edu.ar](mailto:genesys.mahecha@unc.edu.ar)

**Introducción:** Los alquilnitritos están presentes en un gran número de procesos como intermediarios en reacciones de la química atmosférica e interestelar.<sup>1</sup> Estos compuestos pueden disociarse eficientemente en radicales RO y NO después de la excitación en el primer estado excitado ( $S_1$ ). Dado que los radicales NO son fácilmente detectados por excitación láser, los alquilnitritos se han convertido en sistemas prototipo para el estudio de la dinámica de fotodisociación de moléculas que conducen a fragmentos moleculares.<sup>2,3</sup> En consecuencia, en el presente trabajo se presenta el estudio de la dinámica de fotodisociación tertbutilnitrito (t-ButONO) mediante técnicas de cartografía de velocidades con imágenes de iones en combinación con láseres pulsados de nanosegundos.

**Resultados y Conclusiones:** El sistema experimental empleado consistió en un sistema láser de nanosegundos y una máquina de haces moleculares con tomografía de velocidades con imágenes de iones. Este sistema se encuentra en los laboratorios del CLUR-UCM. En la Fig.1 (a) se muestra la imagen de iones obtenida del fotofragmento NO generado por excitación del t-ButONO al estado  $S_1$  (365,86 nm) y detectando mediante un esquema REMPI (1+1) a 223 nm. La distribución angular obtenida a partir de integración radial, muestra un parámetro de anisotropía negativo ( $\beta = -1$ ) en buen acuerdo con el carácter  $n\pi^*$  de la excitación electrónica. Se estimó una energía de disociación de enlace,  $D_0$ , de 16737  $\text{cm}^{-1}$ . Los resultados sugieren que la disociación ocurre en la superficie de energía potencial repulsiva del estado  $S_1$  y sin barrera en el canal de salida.

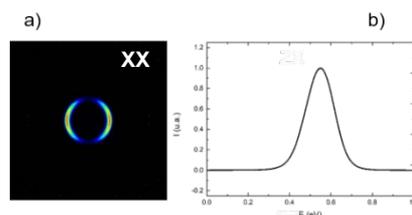


Fig. 1 (a) Imagen de iones del fragmento NO. (b) Distribución de energía cinética del fragmento NO.

#### Referencias bibliográficas:

- [1] BJ Finlayson-Pitts, JN Pitts Jr. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press, N.Y., **2000**.  
[2] Wenge A., Schmaunz A., Kensy U., Dick B., Photodissociation dynamics of tert-butyl nitrite following excitation to the  $S_1$  and  $S_2$  states. A study by velocity-map ion-imaging and 3D-REMPI spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 7076-7089.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### COMPORTAMIENTO CINÉTICO A PARTIR DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL HEXACIANO Ferrato(III) DE AMONIO Y ESTRONCIO

**Lucrecia Medina Córdoba, María Inés Gómez**

Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (T4000INI) San Miguel de Tucumán, Argentina. [lucrecia.medinacordoba@fbqf.unt.edu.ar](mailto:lucrecia.medinacordoba@fbqf.unt.edu.ar); [maria.gomez@fbqf.unt.edu.ar](mailto:maria.gomez@fbqf.unt.edu.ar)

El objetivo del presente trabajo es determinar el comportamiento cinético de la termólisis del hexacianoferrato(III) de amonio y estroncio para lo cual se utilizaron los métodos: diferencial de Friedman (isoconversional) e integral de Coats-Refern. Para cada etapa se estimaron: orden de reacción(n), entropía,  $\Delta S^\ddagger$ , entalpía,  $\Delta H^\ddagger$  y energía libre de Gibbs,  $\Delta G^\ddagger$  de activación. Asimismo, se estimaron los mecanismos y la variación de la  $E_a$  asociada a cada etapa de descomposición.

**INTRODUCCION.** El estudio cinético de una reacción química sirve para: describir la relación tiempo de progreso/temperatura; predecir la vida útil de materiales y productos; estimar la descomposición de contaminantes ambientales [1-4].

**PARTE EXPERIMENTAL.** El  $\text{Sr}(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  se preparó a partir de ácido ferricianhídrico [5],  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$ . El producto se caracterizó por análisis químico cuantitativo; DRX de polvo, espectroscopias FTIR y Raman. Para la termólisis se utilizó analizador termogravimétrico y diferencial térmico SHIMADZU TG-50 y DT-50. Las velocidades fueron: 5, 10 y 15 °C/min. Los espectros IR se realizaron en espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer 1600 (intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ). Para el espectro Raman a temperatura ambiente se utilizó Microscopio Raman (microscopio confocal) entre 3500-50  $\text{cm}^{-1}$  empleando un diodo de estado sólido con un láser de 532 nm y una potencia de 10 mW.

**RESULTADOS Y CONCLUSIONES.** Se comprobó que la sal en estudio tiene fórmula molecular:  $\text{Sr}(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . En la siguiente Tabla se resumen los resultados del estudio cinético:

Etapas [°C]	$E_a$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	lnA	$\Delta S^\ddagger$ [Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	n aparente
19 - 200	34,08	11,90	-157,00	68,96	134,85	0,55
200 - 500	78,43	17,51	-93,75	152,62	157,91	2,63
500 - 800	192,93	27,09	20,03	164,84	146,62	1

El valor negativo de  $\Delta S^\ddagger$  en la 1ª y 2ª etapas indicarían la formación de un complejo activado rígido con menos grados de libertad de rotación y vibración.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1] M.Fathollahi, B. Mohammadi, J.Mohammadi, Fuel, 2013, 104, 95-100.
- 2] Lin Dai et al, Polymer Degradation and Stability, 2014, 99, 233-239.
- 3] Hu, Yu-Hsiang et al. *Degradación y estabilidad de polímeros*, 2004, 84, 3, 505-514.
- 4] Cui, HW et al (2015). *Revista de análisis térmico y calorimetría*, 119 (1), 425-433.
- 5] G.Brauer, "Química inorgánica preparativa: técnicas generales de laboratorio y métodos preparativos de sustancias inorgánicas de interés en la investigación científica, pura o aplicada", 1958, Editorial Reverté.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESPECTROSCOPIA DE FOTOFRAGMENTACION UV DEL RADICAL CATION DE CITOSINA<sup>+</sup>

Molina F. L.<sup>1</sup>, Jara-Toro R. A.,<sup>1</sup> Dezalay J.<sup>2</sup>, Broquier M.<sup>2</sup>, Soorkia S.<sup>2</sup>, Grégoire G.<sup>2</sup>, Hochlaf M.<sup>3</sup> y G. A. Pino<sup>1</sup>.

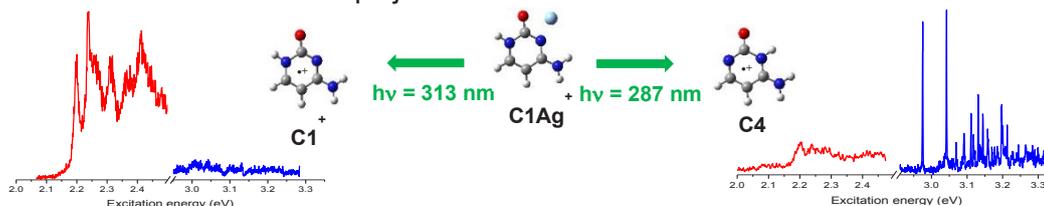
<sup>1</sup> INFIQC (CONICET-UNC) – Dpto. de Fisicoquímica- Fac. de Cs. Químicas – Centro Láser de Cs. Moleculares – Universidad Nacional de Córdoba – (5000) Córdoba, Argentina. <sup>2</sup> ISMO – CNRS, Univ. Paris-Sud – Univ. Paris-Saclay – (F-91405) Orsay, France. <sup>3</sup> Université Gustave Eiffel – (77429) Champ-sur-Marne, France.  
[francoleo.molina@gmail.com](mailto:francoleo.molina@gmail.com); [gpino@unc.edu.ar](mailto:gpino@unc.edu.ar)

#### Introducción

La ionización de las bases del ADN favorece los procesos de transferencia de carga (TC) que en última instancia conducen a la formación de tautómeros no-canónicos, generando así inestabilidad genómica y carcinogénesis.<sup>[1]</sup> Nuestro grupo de trabajo reportó que, la excitación electrónica UV del complejo Citosina-Ag<sup>+</sup> (C1Ag<sup>+</sup>) en la fase gaseosa induce una TC formando al radical catión Citosina<sup>+</sup> (C<sup>+</sup>) y un átomo de Ag.<sup>[2]</sup> En este trabajo, generamos C<sup>+</sup> en una trampa de iones cuadrupolar 3D (QIT) por fotofragmentación del complejo C1Ag<sup>+</sup> con un primer láser sintonizado a 287 nm (estado  $\pi\pi^*$ ) o 313 nm (estado de TC  $n\sigma^*$ ). Luego, C<sup>+</sup> fue enfriado a 10-20 K en la QIT y finalmente estudiado por espectroscopia de fotofragmentación UV con un segundo láser sintonizable. Los espectros experimentales fueron asignados por comparación con cálculos de estructura electrónica, de alto nivel, del estado fundamental y excitado (energías a MRCI-F12/aug-cc-pVDZ / optimización geométrica CASSCF/aug-cc-pVDZ).

#### Resultados y Conclusiones

Cuando C<sup>+</sup> fue producido por excitación del complejo C1Ag<sup>+</sup> a 313 nm, se observó una banda de absorción con origen a 2,205 eV. En cambio, por excitación a 287 nm se distinguen dos bandas de absorción, una con origen a 2,205 eV y otra, de mayor intensidad, a 2,975 eV. Que fueron asignadas a la transición D<sub>0</sub> → D<sub>3</sub> del tautómero C1<sup>+</sup> y C4<sup>+</sup>, respectivamente. Dado que el complejo contiene únicamente a la citosina neutra C1, estos resultados sugieren que la especie C4<sup>+</sup> se produce por tautomerización de C1<sup>+</sup> tras la disociación del complejo.



#### Referencias

- 1) J-P. Schermann. *Spectroscopy and modelling of biomolecular building blocks*. Elsevier, 2008.
- 2) M. I. Taccone, G. Feraud, M. Berdakin, C. Dedonder-Lardeux, C. Juvet and G. A. Pino, *J. Chem. Phys.* 143, 041103 (2015).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA PRESENCIA DE POLIFENOLES NATURALES EN LA DEGRADACIÓN FOTOSENSIBILIZADA DE NUCLEÓTIDOS PÚRICOS

Neyra Recky, Jael R., Serrano Mariana P., Dántola M. Laura, Lorente Carolina.

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, UNLP, La Plata,  
Argentina  
jneyrarecky@inifta.unlp.edu.ar

#### Introducción

Bajo radiación UV-A, pterina (Ptr) es capaz de fotoinducir modificaciones químicas a los nucleótidos púricos a través de mecanismos tipo I y/o tipo II.<sup>1,2</sup> En condiciones ácidas, el mecanismo general para la fotodegradación de nucleótidos comienza con la absorción de radiación por pterina generando el estado excitado triplete de Ptr ( $^3\text{Ptr}^*$ ). A continuación, tiene lugar la transferencia electrónica desde la base hacia  $^3\text{Ptr}^*$ , generando el radical catión del nucleótido ( $\text{dNMP}^{+\bullet}$ ) y el radical anión de Ptr ( $\text{Ptr}^{\bullet-}$ ).  $\text{Ptr}^{\bullet-}$  reacciona con el  $\text{O}_2$  disuelto generando  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , que a su vez puede dismutar para generar  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por otro lado,  $\text{dNMP}^{+\bullet}$  puede reaccionar con  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , dando lugar a los diferentes productos oxigenados. En el proceso sólo hay consumo de nucleótido.

Si bien la capacidad antioxidante de los polifenoles naturales resveratrol (RSV) y 3,4-dihidroxifenilalanina (DOPA) ha sido ampliamente estudiada,<sup>3,4</sup> poco se conoce de su capacidad antioxidante en procesos mediados por la radiación. Es por ello que el principal objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de la presencia de RSV y DOPA en el daño fotoinducido a 2'-desoxiadenosina 5'-monofosfato (dAMP) y 2'-desoxiguanosina 5'-monofosfato (dGMP) por Ptr.

#### Resultados y Conclusiones

Soluciones acuosas de sustrato (dGMP o dAMP) y Ptr (pH 6, 25°C) fueron expuestas a radiación UV-A ( $\lambda_{\text{exc}}=365$  nm) durante diferentes períodos de tiempo en ausencia y presencia de polifenoles. La reacción fotoquímica fue estudiada por espectrofotometría UV-Vis, HPLC, fluorescencia, y fotólisis de destello láser (LFP). Los resultados obtenidos indican que, tanto en presencia de RSV como DOPA, la velocidad de consumo de nucleótido debido al proceso fotosensibilizado por Ptr es menor. El estudio del mecanismo indica que si bien DOPA y RSV son capaces de desactivar a  $^3\text{Ptr}^{*3,4}$ , en nuestras condiciones experimentales, la inhibición del proceso fotosensibilizado se debe a que estos polifenoles recuperan al nucleótido mediante la reducción de  $\text{dNMP}^{+\bullet}$ . A través de estos estudios se sugiere la capacidad antioxidante de RSV y DOPA en procesos fotosensibilizados.

#### Referencias

- 1) Petroselli, G., et al., *Organic & biomolecular chemistry*, **2007**, 5, 2792–2799.
- 2) Petroselli, G., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3001–3011.
- 3) Quideau S., et al, *Angew. Chem. Int.* **2011**, 50, 586-621.
- 4) Luga, C. et al., *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115, 12234-12246.
- 5) Neyra Recky, J. R., et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21, 16190-16197.
- 6) Neyra Recky, J. R., et al., *Free Radic. Biol. Med.*, **2021**, 165, 360–367.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PREPARACION DE HEXACLOROTIOACETONA (HCTA). MECANISMO DE TIONACION. ENSAYOS EN HONGOS Y BACTERIAS.

Olmo Jonathan<sup>1</sup>, Vázquez Carolina<sup>2</sup>, Merlo Carolina<sup>2,3</sup> e Iriarte Ana<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> INFIQC. Depto. de Fisicoquímica, UNC. Haya de la Torre S/N. Córdoba. CP 5000.

<sup>2</sup> Fac. de Cs. Agropecuarias. Microbiología Agrícola. UNC. Córdoba.

<sup>3</sup> IMBIV – CONICET. UNC. Córdoba

jolmo@unc.edu.ar

**Introducción:** Las especies percloradas pueden tener un efecto positivo como pesticidas, más aun las que poseen un átomo de azufre, ya que tiene mayor probabilidad de penetrar la membrana celular de hongos/bacterias. Se espera que los microorganismos no presenten resistencia a esta molécula, ya que pertenece a una nueva familia. Se presenta la síntesis de HCTA, preparada mediante la tionación de hexafluoroacetona (HFA). También se presenta el estudio del mecanismo completo de tionación, empleando distintos agentes tionantes (Reactivo de Lawesson (RL),  $P_2S_5$  y  $RL/S_8$ ) mediante cálculos químico-cuánticos; y la evaluación de la actividad antibacteriana y antifúngica del reactivo oxigenado.

**Resultados:** se obtuvo la especie, aunque con un bajo rendimiento, empleando  $P_2S_5$  en HMDO, y mediante síntesis tradicional. El estudio del mecanismo de tionación se realizó empleando el programa Gaussian 09<sup>[1]</sup>. Se podrían presentar dos tipos de ataques: concertado y no-concertado. Se observó que el camino menos energético corresponde al ataque del átomo de S sobre el carbono para luego dar lugar a un segundo ataque (O→P) y formación de un intermediario cíclico. Comparando los tres sistemas, el del  $P_2S_5$  es el más probable de ocurrir, ya que la barrera energética es la menor. Se realizaron los ensayos de viabilidad celular sobre *Escherichia coli* y *Fusarium verticillioides* empleando las técnicas de Microdilución en caldo (con resazurina como indicador) y de difusión en disco haciendo uso del reactivo oxigenado. Por otro lado, se estudió la interacción de la resazurina con el mismo reactivo, mediante espectroscopía UV-Vis.

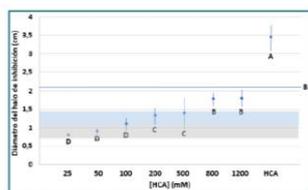
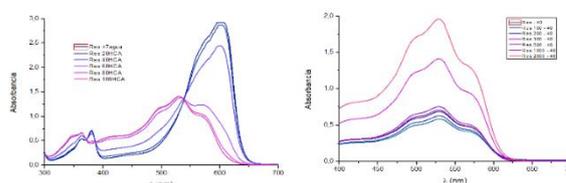


Figura 16: Diámetro del halo de inhibición vs. [HCA]; línea horiz. C-: Zona celeste: inhibición moderada. Zona gris: inhibición débil



Curvas de Abs vs  $\lambda$ .

**Conclusiones:** Se logró obtener el compuesto, aunque con bajo rendimiento. Los cálculos teóricos indican que la tionación más eficiente es la realizada con  $P_2S_5$ , y se determinó que HCA inhibe el crecimiento de *E. coli*, pero no así de *F. verticillioides*.

#### Referencias

[1] D. J. F. M. J. Frisch et. al. *Gaussian 09W*, Gaussian 09, Wallingford CT, Revision A., 2009.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Estudio de mecanismos de reacción entre $\text{XC(O)SCI}$ , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl},$ y $-\text{OCH}_3$ , y $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ en diferentes condiciones experimentales

Peluas Melina G., Spaltro Agustín, Della Védova Carlos O. y Romano Rosana M.

CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (CP 1900), Argentina.  
[mpeluas@quimica.unlp.edu.ar](mailto:mpeluas@quimica.unlp.edu.ar)

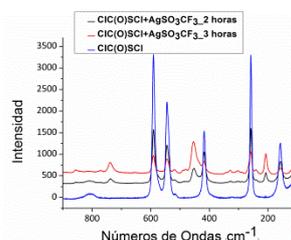
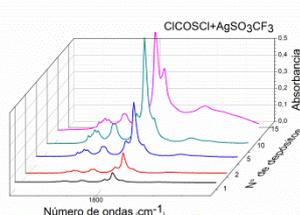
**Introducción.** En este trabajo se emplearon diferentes estrategias para el seguimiento de reacciones in-situ por métodos espectroscópicos, con el objetivo de detectar intermediarios reactivos que permitan interpretar los mecanismos de reacción.

**Resultados.** Se estudiaron reacciones entre compuestos  $\text{XC(O)SCI}$ , donde  $\text{X} = -\text{Cl}, -\text{F}, -\text{OCH}_3$  y la sal triflato de plata,  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ . Algunos de los productos finales de estas reacciones fueron determinados con anterioridad por nuestro grupo de investigación<sup>1,2</sup>. Las especies formadas,  $\text{XC(O)OSO}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ , despertaron el interés por conocer el mecanismo de formación de estas especies.

Se realizaron tres tipos de experiencias diferentes:

1. Reacciones “en vuelo” atrapando los productos en un equipo de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas, con detección por FTIR.
2. Reacciones heterogéneas gas-sólido, con seguimiento in-situ de la evolución de la reacción por espectroscopia FTIR.
3. Reacciones heterogéneas líquido-sólido, utilizando celdas especialmente diseñadas para la medida de espectros Raman

Algunas de las reacciones se siguieron también mediante CG-MS.



Se encontró que tanto los productos como las velocidades de reacción dependen de la forma en que se llevó a cabo la reacción (reacciones “en vuelo”, heterogéneas gas-sólido y heterogéneas líquido-sólido). El mecanismo depende además del compuesto  $\text{XC(O)SCI}$ . Por ejemplo, para el  $\text{CH}_3\text{OC(O)SCI}$  la reacción ocurre con la eliminación de  $\text{CO}_2$ .

**Agradecimientos.** Al CONICET (PUE-17-BD20170173CO), la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP (11/X822) y la ANPCyT (PICT-2018-4355) por el apoyo financiero.

#### Referencias

- 1) Della Védova, C., Downs, A., Moschione, E., Parsons, S., y Romano, R., *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8143-8149.
- 2) Trautner, F., Della Védova, C., Romano, R., Oberhammer, H., *J. Molec. Struct.* **2006**, 784, 272–275.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DEL EFECTO DE IONES EN LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN ENTRE HIDRATOS DE CARBONO Y AMINOÁCIDOS

Pepa Lorena<sup>1</sup>, dos Santos Ferreira Cristina<sup>1</sup>, Buera Pilar<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Orgánica y de Industrias. Intendente Güiraldes 2160, Ciudad Universitaria, Ciudad Autónoma de Buenos Aires (CABA), Argentina.

<sup>2</sup> ITAPROQ, CONICET. CABA, Argentina.

\* e-mail: lorenaspepa@gmail.com

#### Introducción

Las reacciones entre aminoácidos e hidratos de carbono, de gran interés en diversos campos de la química tales como: alimentos, suelos, farmacia, fisiología, son complejas y dan lugar a la formación de diferentes intermediarios y productos finales. Algunos intermediarios pueden ser bioactivos o tóxicos y los productos finales son pigmentos pardos que cambian la apariencia del sistema inicial. Ya sean deseables o no, es necesario controlar su desarrollo, y, por lo tanto, conocer el impacto de los factores que las modifican <sup>(1)</sup>. La concentración de grupos carbonilo libres necesaria para estas reacciones está limitada por equilibrios desfavorables de los azúcares que involucran formas cíclicas (hemiacetálicas) más estables y se sabe que está afectada por la presencia de distintos iones. El objetivo del presente trabajo fue analizar el efecto del bórax, en comparación con fosfato, otro polianión previamente estudiado, sobre la cinética de la reacción de glicina con diferentes monosacáridos.

Se prepararon soluciones acuosas 0,556M de glucosa (GLU), fructosa (FRU) o xilosa (XIL) con glicina (GLI) 1% m/v a pH inicial 7,80, en presencia de bórax o fosfato de sodio en concentraciones entre 0,01M a 0,10M. Las soluciones se calentaron a 100°C hasta 140 minutos. Se registró la evolución del pH, de la absorbancia a 294nm (productos intermedios) y a 420nm (productos finales) y del color en función del tiempo.

#### Resultados y Conclusiones

En los sistemas GLU-GLI se observó que, a mayor concentración de bórax, aumentaba la absorbancia a 294 y a 420nm en mayor medida que en fosfato. El descenso del pH ( $\Delta$ pH), característico de estas reacciones, fue mayor con fosfato que con bórax y también, cuanto menor era la concentración de bórax. El diferente efecto catalizador del bórax y del fosfato puede explicarse por la formación de complejos del bórax con los grupos -OH del monosacárido, estabilizando la estructura acíclica del mismo, y esto favorece la reacción en sus estadios más tempranos <sup>(1)</sup>. Mientras que con fosfato la reactividad fue XIL>FRU>GLU, orden esperado por las estructuras de los monosacáridos, con bórax fue: XIL>GLU>FRU. Las estructuras furanósicas de FRU o de XIL son más reactivas que la forma piranósica de la GLU, debido a la tensión en los ángulos de anillos de cinco miembros <sup>(2)</sup> y la presencia de bórax alteró este orden. Este tipo de análisis cinéticos de la reacción entre aminoácidos e hidratos de carbono permite estudiar las interacciones y mecanismos involucrados en estas reacciones complejas de gran importancia tecnológica.

#### Referencias

1. Hemmler, D., Roullier-Gall, C., Marshall, J.W., Rychlik, M. Taylor, A.J., Schmitt-Kopplin, P. *Scientific Reports*, **2018**, 8,16879.
2. Rizzi, G. P *J. Agric. Food Chem.*, **2007**, 55(5):2016-9.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS Y FOTODINÁMICAS DE UNA DÍADA PORFIRINA-BODIPY

Pérez M. Eugenia<sup>1</sup>, Durantini Javier E.<sup>2</sup>, Milanesio M. Elisa<sup>1</sup>, Durantini Edgardo N.<sup>1</sup>

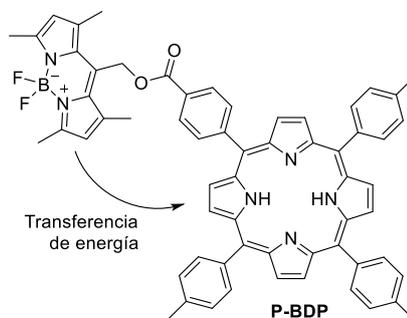
<sup>1</sup>IDAS-CONICET, <sup>2</sup>IITEMA-CONICET, Departamento de Química, FCEFQYN, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nacional 36 Km 601, X5804BYA Río Cuarto, Córdoba, Argentina.  
edurantini@exa.unrc.edu.ar

#### Introducción

Las porfirinas han contribuido significativamente al desarrollo de la inactivación fotodinámica (PDI).<sup>1</sup> Sin embargo, estos macrociclos tetrapirrólicos tienen una absorción baja en la zona central del espectro visible. Con la finalidad de mejorar la captación de la radiación en esta región se pueden utilizar estructuras moleculares capaces de actuar como antena mediante la transferencia de energía.<sup>2</sup>

#### Resultados

En este trabajo se sintetizó una díada porfirina-BODIPY (P-BDP). En esta estructura, el fragmento de BODIPY actúa como una antena captadora de luz que permite potenciar la actividad fotodinámica. El espectro de absorción de P-BDP resultó en una combinación lineal de los espectros de los monómeros correspondientes. Los espectros de fluorescencia mostraron una fuerte disminución en la emisión del BODIPY junto con el aumento de la emisión de la unidad de porfirina, indicando una desactivación del estado singlete del BODIPY por la porfirina. Por otro lado, la actividad fotodinámica de la díada se encuentra potenciada respecto a la del monómero de porfirina, presentando una producción elevada de radical anión superóxido y oxígeno molecular singlete, con rendimiento cuántico de 0,46. Además, P-BDP descompone eficientemente el aminoácido L-triptófano.



#### Conclusiones

La acción combinada de estas estructuras potencia la actividad fotodinámica de la díada mejorando su efectividad como agente fotodinámico con aplicación potencial en la erradicación de microorganismos mediante PDI.

#### Referencias

- 1) Durantini, A. M. *et al. An. Asoc. Quim. Argent.*, **2020**, 107, 33-64.
- 2) Agazzi, M. L. *et al. agent, ChemPhysChem*, **2019**, 20, 1110-1125.



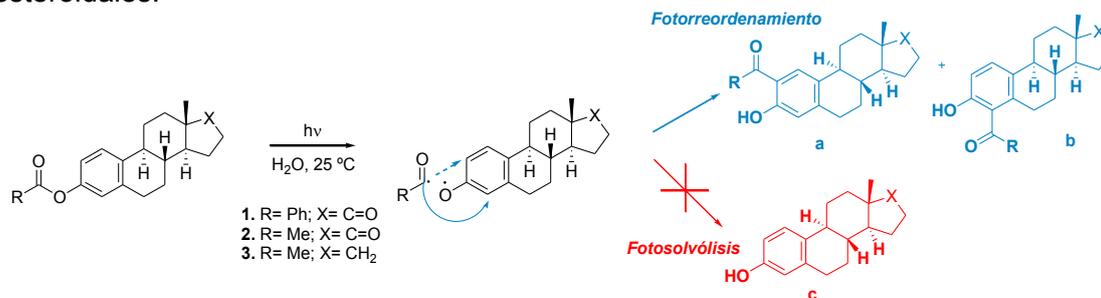
## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### FOTOQUÍMICA DE ÉSTERES ESTEROIDALES EN MEDIO SUSTENTABLE Y MICELAR

Quindt Matías I.<sup>1</sup>, Gola Gabriel F.<sup>2</sup>, Ramírez Javier A.<sup>2</sup> y Bonesi Sergio M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CIHIDECAR-CONICET. <sup>2</sup>UMYMFOR-CONICET. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pab. II, 3er piso, Ciudad Universitaria, 1428, Buenos Aires, Argentina. [mquindt@qo.fcen.uba.ar](mailto:mquindt@qo.fcen.uba.ar).

Generalmente, las reacciones fotoquímicas tienden a dar más de un producto. Es por ello que muchas veces la formación de subproductos es inexorable. Para que tales reacciones sean útiles en síntesis, es necesario desarrollar herramientas experimentales que permitan la generación de los productos deseados. Una estrategia consiste en emplear micelas como *microrreactores*, las cuales han mostrado ser eficientes para controlar la distribución de productos en las fotorreacciones.<sup>1 2</sup> Los tensoactivos que se usan para este fin son moléculas anfifílicas y se disuelven en la solución acuosa formando micelas. Teniendo en cuenta esto, en esta comunicación se presentarán los resultados obtenidos al estudiar el fotorreordenamiento de Fries de algunos ésteres derivados de estrona en medio micelar empleándose surfactantes iónicos y no iónicos tales como SDS, CTAC y Brij-P35. La irradiación ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) de estos sustratos en medio micelar condujo a la formación de los fotoproductos reordenados **a** y **b** (ver Esquema I) con una significativa *selectividad*, inhibiéndose la formación de estrona (**c**), que es un producto secundario de la fotorreacción.<sup>3</sup> Para caracterizar la interacción que presentaron los surfactantes con los ésteres esteroideos estudiados, se determinaron los valores de las constantes de asociación ( $K_b$ ) por espectroscopía UV-visible y, de manera complementaria, se realizaron experimentos de RMN bidimensional (secuencia NOESY) para confirmar la localización y la orientación de los sustratos dentro de la micela. El conjunto de evidencias experimentales obtenidas en este estudio permitirá proponer un mecanismo de reacción que describa detalladamente la fotorreacción de los sustratos esteroideos.



Esquema I

#### Referencias

- 1) Iguchi, D., Erra Balsells, R., Bonesi, S. M., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2016**, 15, 105 – 116.
- 2) Siano, G., Crespi, S., Mella, M., Bonesi, S. M., *J. Org. Chem.*, **2019**, 84, 4338 – 4352.
- 3) Quindt, M., Gola, G. F., Ramirez, J. A., Bonesi, J. A., *J. Org. Chem.*, **2019**, 84, 7051–7065.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Inmovilización fotocatalítica de nanopartículas y nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> sobre películas comerciales de polietileno de baja densidad. Aplicación como superficies autolimpiantes fotoinducidas

Rengifo-Herrera Julián A.<sup>1</sup>, Osorio-Vargas Paula A.<sup>1</sup>, Alvear-Daza, John J.,<sup>1</sup> y Pizzio Luis R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J.J. Ronco” (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No. 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina  
julianregifo@química.unlp.edu.ar

#### Resumen

El desarrollo de nuevos materiales para ser aplicados como superficies autolimpiantes y antimicrobianas se ha convertido en un tema importante y más hoy en día luego del impacto de la pandemia provocada por el virus SARS-CoV-2<sup>1</sup>.

En este trabajo reportamos una nueva estrategia para incorporar fotocatalíticamente en un solo paso nanopartículas comerciales de TiO<sub>2</sub> y nanovarillas de TiO<sub>2</sub> con heterouniones de nitruro de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) sobre películas comerciales de polietileno de baja densidad. Esto se realiza sumergiendo una película limpia de polietileno de baja densidad en una suspensión acuosa de material sólido a un valor de pH determinado e irradiando con luz UV-A (315-400 nm)<sup>2</sup>. En este nuevo proceso fotocatalítico, la irradiación ya sea de nanopartículas comerciales de TiO<sub>2</sub> o nanovarillas de TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con luz UV-A, genera pares electrón-hueco en el semiconductor produciendo formas reactivas de oxígeno (FRO) como el radical hidroxilo (·OH). Estos radicales ·OH altamente oxidantes atacan la superficie del polímero generando grupos funcionales oxidados como -C=O o COOH, los cuales pueden interaccionar electrostáticamente con las nanopartículas o nanovarillas. Tanto las nanovarillas sintetizadas como las películas fueron caracterizadas por diferentes técnicas. Las propiedades autolimpiantes y de ángulo de contacto fueron también evaluadas. Bajo irradiación UV-A, las películas conteniendo TiO<sub>2</sub> comercial exhibieron una alta capacidad autolimpiante eliminando eficientemente manchas del colorante trifenilmetano, verde de malaquita y características de superhidrofilicidad (ángulos de contacto menores a 5 °). Por su parte, aquellas películas conteniendo nanovarillas de TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mostraron una excelente capacidad autolimpiante y un aumento de la hidrofilicidad bajo irradiación visible (λ > 455 nm).

De esta manera, se observó que la metodología fotocatalítica propuesta muestra ser bastante promisorio para el desarrollo de filmes de polímeros comerciales con nanopartículas fotoactivas y con propiedades autolimpiantes.

#### Referencias

- 1) Barranco, R., Bernucci L., Tremohl, D., Ventura, F. *Int. J. Res. Pub. Health*, **2021**, 18, 489-505
- 2) Alvear-Daza, J.J., Pais-Ospina, D., Marín-Silva, D.A., Pinotti, A., Damonte, L., Pizzio, L.R., Osorio-Vargas, P. Rengifo-Herrera, J.A. *Catal. Today*, **2021**, inpress



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CINÉTICA Y MECANISMO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL DIPEROXIDO DE MALONALDEHIDO (DPM) EN SOLUCIÓN

Reguera Mónica Beatriz<sup>1</sup>, Romero Jorge Marcelo<sup>2</sup> y Jorge Nelly Lidia<sup>2</sup>

1UNCAUS, laboratorio de Fisicoquímica, Comandante Fernandez 755, Pdcia. Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina

2 UNNE, Área de Química Física, LabInTam, Av. Libertad 5460, Corrientes, Argentina

[monica@uncaus.edu.ar](mailto:monica@uncaus.edu.ar), [jromero@exa.unne.edu.ar](mailto:jromero@exa.unne.edu.ar), [nelly.jorge@gmail.com](mailto:nelly.jorge@gmail.com)

#### INTRODUCCION

El carácter multidisciplinario del estudio integral de los peróxidos orgánicos, abarca un gran campo de acción, comprendiendo desde aspectos biológicos, hasta importantes aplicaciones industriales (iniciación de reacciones de polimerización, y actualmente como potenciales herbicidas). Este particular diperóxido orgánico es líquido y muy soluble, lo que lo hace ideal para hacer formulaciones, pero es importante estudiar su actividad frente a diferentes solventes y en este trabajo se utiliza metanol como un primer solvente.

#### METODOLOGÍA

La reacción se realiza en ampollas de vidrio Pyrex conteniendo la solución del diperóxido en metanol, selladas en ausencia de aire y colocadas en un baño termostático; las ampollas son retiradas del mismo a diferentes tiempos, elegidos convenientemente. La cantidad del reactivo remanente en la solución como así también los productos formados, son determinados cuantitativamente por análisis por CG, utilizando una columna capilar de sílice fundida HP5 (30 m long. 250µm d.i.) con 5% de fenilmetilsilicona como fase estacionaria, en un instrumento marca AGILENT 7890A, equipado con detector FID, utilizándose nitrógeno como gas portador y empleándose el método cuantitativo del patrón externo. Los valores de  $k_{exp}$  fueron calculados utilizando una ley cinética de primer orden, estimándose la bondad del ajuste con el método de regresión lineal por cuadrados mínimos ( $r > 0,998$ ). Los parámetros de activación de la reacción inicial se obtuvieron aplicando la ecuación de Arrhenius y la ecuación de Eyring.

#### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La descomposición térmica del DPM en metanol, en el ámbito de temperaturas de 130 - 166°C y concentración inicial  $2,0 \times 10^{-2}$  mol/L, cumple satisfactoriamente una ley cinética de primer orden. Los valores de los parámetros de la etapa inicial de la reacción ( $H\# = 20,5 \pm 0,7$  kcal/mol;  $S\# = -15,6 \pm 0,5$  cal/mol K;  $E_a = 21,3 \pm 0,7$  kcal/mol) conjuntamente con el hallazgo de malonaldehido como producto principal de la termólisis, permiten postular un mecanismo de reacción iniciado por la ruptura homolítica de un enlace peroxídico del DPM y que lleva a la formación de un birradical como intermediario de la reacción.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DEGRADACIÓN DEL CONTAMINANTE EMERGENTE BENZOTIAZOL POR FOTOFENTON SOLAR.

Reynoso Agustina<sup>1</sup>, Natera Jose<sup>1</sup> y Walter Massad<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS). CONICET – UNRC. Depto. De Química – FCEF-QyN - Universidad Nacional de Río Cuarto. areynoso@exa.unrc.edu.ar

**Introducción:** El Benzotiazol (BTH), un contaminante emergente (CE), es una sustancia química ampliamente utilizada por numerosas industrias y productos cotidianos. La amplia aplicación de este compuesto ha provocado una contaminación generalizada en el medio ambiente, generando preocupación no solo por los posibles efectos en el ecosistema sino por los producidos en la salud humana<sup>1</sup>.

Uno de los métodos más utilizados para la degradación de contaminantes orgánicos, es el proceso de foto-Fenton, en el cual se generan radicales hidroxilos (OH<sup>•</sup>), una especie reactiva de oxígeno (ROS) altamente reactiva, a partir de la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) llevado a cabo por el ion ferroso (Fe<sup>2+</sup>) en condiciones ácidas y aplicando una fuente de radiación ultravioleta. Este proceso suele provocar la mineralización de los compuestos orgánicos y se vuelve más atractivo, desde un punto de vista energético, cuando se utiliza la radiación solar como fuente de excitación<sup>2</sup>. Dada la baja solubilidad del BTH en medios acuosos, se decidió agregar β-Ciclodextrina (β-CD) al medio de reacción con el objetivo de aumentar la solubilidad del CE.

**Metodología y Resultados:** Se estudió la interacción de la β-CD con BTH mediante espectroscopía UV-vis, la cual permitió dilucidar la formación de un complejo de inclusión entre β-CD y BTH 1:1. Se evaluó la degradación del CE por el proceso foto-Fenton con irradiación UV (364 nm) y con un reactor solar en los diferentes sistemas: (1) H<sub>2</sub>O tridestilada, (2) agua dulce (sintética), (3) β-CD en H<sub>2</sub>O tridestilada, (3) β-CD en agua dulce (sintética). En todos los casos la degradación del BTH se midió por HPLC. En los sistemas donde se utilizó agua dulce, los resultados mostraron que la degradación de BTH es más efectiva cuando se usa el reactor solar. Esto se atribuye a la presencia de iones nitratos en el agua dulce. Los iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> bajo radiación solar serían otra fuente de OH<sup>•</sup>, además de los generados en el proceso de foto-Fenton. Por otro lado, la utilización de β-CD produce que la velocidad de degradación de BTH sea independiente de la fuente de radiación.

**Conclusiones:** el uso de β-CD ofrece una forma ecológica de solubilización y degradación total de BTH mediante el proceso de foto-Fenton solar.

#### Referencias

- 1) R. Andreozzi, V. Caprio and R. Marotta, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2001, **76**, 196–202
- 2) Radjenovic, et al. *Chemosphere* 2010, **79**, 368–376.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DEGRADACIÓN ATMOSFÉRICA DE DIETIL PIROCARBONATO

Rimondino, Guido N.; Iriarte, Ana G.; Grosso, Mercedes y Malanca, Fabio E.

INFIQC – CONICET/UNC, Haya de la Torre s/n, Pabellón Argentina, (X5000HUA)  
Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.  
grimondino@unc.edu.ar

#### Introducción

El dietil pirocarbonato (DEPC,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) es un éster que se ha empleado como aditivo de preservación en la industria alimenticia debido a sus características antimicrobianas. En los últimos años su empleo se extendió particularmente al tratamiento de soluciones y material de vidrio utilizado en investigaciones biológicas, dado que al presentar gran reactividad frente a los grupos  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  y  $-\text{SH}$  [1], actúa un inhibidor de la enzima RNAsa, evitando la degradación de ARN. En este trabajo se presentan determinaciones cinéticas, productos de foto-oxidación y su mecanismo de degradación en fase gaseosa, como así también sus implicancias atmosféricas.

#### Resultados y Conclusiones

La determinación de las constantes cinéticas a 298 K y 760 Torr se realizó mediante el método relativo [2], empleando como compuestos de referencia acetato de metilo, acetona y etil formiato. Los valores obtenidos para el coeficiente de velocidad para la reacción de DEPC con radicales OH ( $k_{\text{OH}}$ ) es  $1,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , mientras que para la reacción con átomos de cloro ( $k_{\text{Cl}}$ ) es  $3,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Además, se identificaron los productos de foto-oxidación de DEPC iniciada por átomos de cloro utilizando espectroscopía infrarroja. Se observó la formación de ácido acético, ácido fórmico, formaldehído, monóxido de carbono, dióxido de carbono y dos compuestos dicarbonílicos ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{H}$ ). Experimentos adicionales llevados a cabo en presencia de  $\text{NO}_2$  mostraron la formación de peroxiacetil nitrato (PAN), lo cual indica que durante la foto-oxidación se forma el radical acilo,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\cdot$ .

A partir de los datos obtenidos se determinó el mecanismo de degradación atmosférica de DEPC, el cual indica que el cloro ataca principalmente a los grupos metileno. El mecanismo fue contrastado con cálculos teóricos, los cuales mostraron que la descomposición a través del reordenamiento de  $\alpha$ -éster y la reacción con oxígeno son las rutas de reacción competitivas para el radical primario proveniente del ataque al grupo metileno ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3$ ); mientras que la reacción con oxígeno es la ruta principal para el radical primario proveniente del ataque al grupo metilo ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$ ).

Por último, a partir de los valores de  $k_{\text{OH}}$  y  $k_{\text{Cl}}$ , se determinaron los tiempos de vida atmosféricos para el DEPC:  $\tau_{\text{OH}} = 9.6$  días,  $\tau_{\text{Cl, promedio}} = 113$  meses y  $\tau_{\text{Cl, costero}} = 26$  días.

#### Referencias

- 1) Green, M.R., Sambrook, J., 2019. *Cold Spring Harb. Protoc.* 2019, 95–98.
- 2) Atkinson, R., 1986. *Chem. Rev.* 86, 69–201.



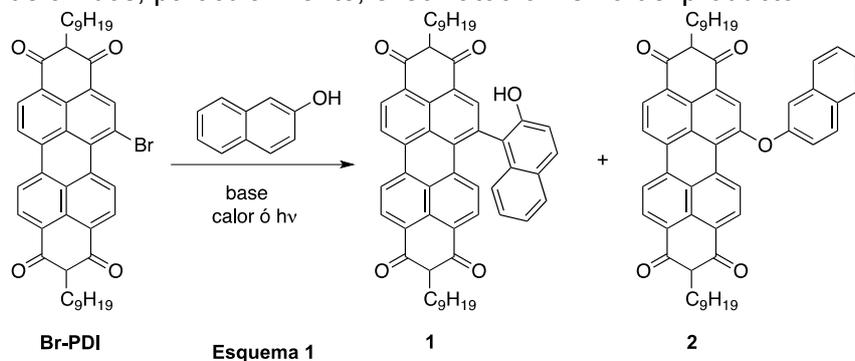
## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### COMPETENCIA DE MECANISMOS EN LA REACCIÓN DE SUSTITUCIÓN DE HALO PERILEN-DIIMIDAS (PDIs)

Rivas, Carlos J., Baumgartner, María T. y Jimenez, Liliana B.

INFIQC-Dpto. de Química Orgánica. Facultad de Cs. Químicas. Edificio Ciencias II. Haya de la Torre esq. Medina Allende. Ciudad Universitaria. Córdoba.  
carlos.rivas@unc.edu.ar

Las perilen-diimidias (PDIs) son una clase de compuestos aromáticos que consisten en un núcleo perilénico sustituido por grupos imidas en las posiciones *peri* (eje longitudinal). Debido a la naturaleza rígida de su estructura, estas PDI poseen propiedades foto- y electroquímicas excepcionales, siendo atractivas para ser empleadas en OLEDs, OFETs, celdas fotovoltaicas, etc.<sup>1</sup> Su versatilidad, además, se observa cuando el núcleo perileno posee sustituciones en la zona de la bahía (eje transversal). Variando el tipo de sustituyente en el núcleo se controla el color de la emisión (propiedades fotofísicas). La mayoría de las reacciones de C-arilación en los PDIs corresponden a las sustituciones catalizadas por metales de transición a partir de halo derivados.<sup>2</sup> Debido a la importancia del núcleo en cuestión, nuestro objetivo es obtener nuevos compuestos derivados de las PDIs estudiando que factores afectan al mecanismo de sustitución mediante transferencia de electrones (Te). Este mecanismo en particular facilitaría la sustitución con otros nucleófilos que aportarían excepcionalidad en las propiedades fotofísicas. Particularmente, se estudió la reacción del Br-PDI con 2-naftol observándose la competencia entre dos mecanismos (esq. 1), el radicalario (Te) y mecanismo clásico. Variando las condiciones de reacción, principalmente aquellas que afectan al paso de iniciación, térmica o fotoinducida, se observan diferentes relaciones entre los productos, los isómeros **1** y **2**. Además, se estudiaron las propiedades fotofísicas de ambos, particularmente, el solvatocromismo del producto **1**.



#### Referencias

- 1) Matussek, M. *et al.*, *Dyes and Pigms.*, **2018**, 159, 590-599.
- 2) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2386-2407.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### REACCIONES DE CARBENOS Y NITRENOS CON $\text{BCl}_3$ : MIGRACION DE Cl vs. F EN ADUCTOS ÁCIDO-BASE DE LEWIS

Robles, Norma Lis<sup>1</sup>, Mendez Vega, Enrique<sup>2</sup> y Sander, Wolfram<sup>2</sup>.

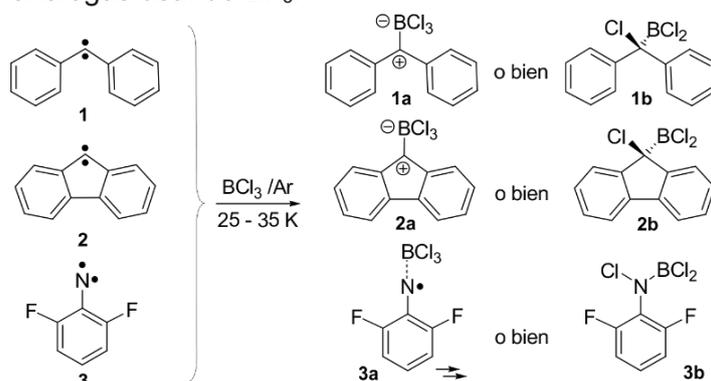
<sup>1</sup>INQUINOA CONICET-UNT, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán, 4000 Tucumán, Argentina

<sup>2</sup>Lehrstuhl für Organische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum, Germany

nrobles@herrera.unt.edu.ar

#### Introducción

En condiciones de aislamiento en matrices de gases inertes (Ar, Xe) y a temperaturas criogénicas, la reacción de especies reactivas tipo carbeneo (**1** y **2**) y nitreno (tipo **3**) con ácidos de Lewis tales como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  o  $\text{BF}_3$  evidencia un cambio del estado triplete a singlete de las especies radicalarias.<sup>1-3</sup> En ciertas condiciones, la interacción de estas especies con  $\text{BF}_3$  deriva en la formación de productos de adición (tipo **a**) y de productos de inserción (tipo **b**). Se presenta en este trabajo el análisis de los espectros FTIR que da cuenta de las reacciones de difenilcarbeneo **1**, fluorenilideno **2** y 2,6-difluoronitreno **3** con  $\text{BCl}_3$  en matrices de argón y a muy bajas temperaturas, respaldado por cálculos teóricos a diferentes niveles de aproximación, a fin de contrastarlos con los reportados para reacciones análogas usando  $\text{BF}_3$ .



#### Resultados y Conclusiones

Los resultados obtenidos para reacciones con  $\text{BCl}_3$  indican que sólo los productos de inserción son aquellos energéticamente más favorables y los que se observan experimentalmente. Es presumible que las diferencias de energía involucradas entre las distintas especies, y sus correspondientes estados de transición, se deba a las diferentes posibilidades de interacciones orbitales de los átomos de F y Cl, dando cuenta así de los productos observados en cada caso.

#### Referencias

- 1) Costa, P.; Sander, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5122-5125.
- 2) Costa, P.; Trosien, I.; Fernandez-Oliva, M.; Sanchez-Garcia, E.; Sander, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2656-2660.
- 3) Costa, P.; Mieres-Perez, J.; Ozkan, N.; Sander, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1760-1764.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DEGRADACION FOTOCATALITICA DE DICLOFENAC SODICO

Sagrera Gabriel<sup>1</sup>

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Montevideo, Uruguay  
[gjsagrera@gmail.com](mailto:gjsagrera@gmail.com)

#### Introducción

El diclofenac es un compuesto que se utiliza como analgésico y antiinflamatorio. Se estima que el consumo global de diclofenac es de 940 toneladas por año. El diclofenac ingresa al entorno acuático por vertido directo o excreción humana o animal. Dado que la remoción en las plantas de tratamiento de aguas es incompleta, muchas veces se detecta diclofenac en aguas naturales. Se ha demostrado que el diclofenac es dañino para organismos acuáticos en concentraciones de 1 µg/L y causa falla renal en aves. Una opción para realizar la remoción de este contaminante consiste en la degradación fotocatalítica utilizando luz solar en presencia de dióxido de titanio.

#### Resultados y Conclusiones

Se efectuó la exposición de soluciones de diclofenac sódico a la luz solar en presencia de dióxido de titanio (en suspensión o depositado sobre vidrio) utilizando diferentes condiciones (concentración, tiempo de exposición y temperatura). Las mezclas de reacción fueron separadas cromatográficamente y los compuestos caracterizados por espectrometría de resonancia magnética nuclear. En todos los casos se formaron mezclas de carbazoles y aminas aromáticas. El compuesto mayoritario resultó ser ácido 2-(8-cloro-9H-carbazol-1-il)acético. A continuación, una solución de este compuesto (en forma de sal sódica) en agua adicionada de peróxido de hidrógeno, fue sometido a las mismas condiciones indicadas anteriormente. En este caso ocurre una ruptura de un anillo aromático del carbazol formando derivados del ácido 2'-indolil-3-butenóico.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DEGRADACIÓN TROPOSFÉRICA DE ÁCIDO BUTANOICO, DERIVADO DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL, CON ÁTOMOS DE CLORO: CINÉTICA, PRODUCTOS E IMPLICANCIAS AMBIENTALES

Sánchez Domínguez, María Virginia<sup>1</sup>; Straccia, Gianni<sup>1</sup>; Wiesen Peter<sup>2</sup>; Blanco Belén<sup>1</sup>  
y Teruel, Mariano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LUQCA-Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup>Bergische Universität Wuppertal, Institute for Atmospheric and Environmental Research, 42097 Wuppertal / Germany.

[vir.sanchez@unc.edu.ar](mailto:vir.sanchez@unc.edu.ar); [mteruel@fcq.unc.edu.ar](mailto:mteruel@fcq.unc.edu.ar)

**Introducción:** Los biocombustibles son derivados de materia viva que convierte la energía solar en energía química acumulada en aceites. Estos aceites pueden extraerse y utilizarse como biodiesel a través de distintos procesos, como la pirólisis. La biomasa algal es una buena candidata como materia prima ya que se integra fácilmente en los actuales sistemas energéticos. En este trabajo se realizaron estudios cinéticos y de productos de las reacciones de ácido butanoico liberado en la pirólisis de microalgas<sup>1</sup> iniciadas por átomos de Cl, empleando dos reactores de vidrio Pyrex para simular condiciones atmosféricas. Aunque existe un estudio de las reacciones con radicales OH<sup>2</sup>, esta investigación reporta el primer estudio cinético e identificación de los productos de las reacciones de los átomos de Cl con CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH. **Resultados:** Los experimentos se realizaron a (298±2) K y 1000 mbar de presión de nitrógeno o aire sintético mediante espectroscopía FTIR *in situ* y cromatografía gaseosa con detector de ionización por llama (FID). Las constantes de velocidad se midieron con diferentes compuestos de referencia mediante el método relativo. Se obtuvieron los resultados siguientes  $k_{Cl-FTIR} = (6,1 \pm 1,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $k_{Cl-GC-FID} = (6,5 \pm 1,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . En comparación con otros ácidos orgánicos de menor cadena carbonada, la constante de velocidad aumenta con el número de átomos de carbono. Empleando las constantes de velocidad determinadas se calculó el tiempo de vida media troposférico del ácido butanoico el cual es de 18 días. Entre los productos identificados, se encontraron compuestos carbonilos como acetaldehído y otros aldehídos. La degradación de ácidos orgánicos ocurre inicialmente por la abstracción de átomos de hidrógenos de los grupos alquilo, siendo la más favorecida aquellos más alejados del grupo COOH. **Conclusiones:** Las constantes de velocidad determinadas muestran valores cercanos para ambas técnicas de análisis. Los tiempos de vida media atmosféricos permitirían que pueda transportarse a largas distancias de su fuente de emisión. Los productos formados tendrían un impacto directo en los ecosistemas ya que pueden disminuir la calidad del aire.

**Referencia:** 1) López-González, D., Puig-Gamero, M., Ación, F. G., García-Cuadra, F., Valverde, J. L., & Sanchez-Silva, L. Energetic, economic and environmental assessment of the pyrolysis and combustion of microalgae and their oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2015**, 51, 1752-1770.

2) Zetzsch, C.; Stuhl, F. Rate constants for reactions of OH with carbonic acids. *Phys. Chem. Behav. Atmos. Pollut. Proc. Eur. Symp.* **1982**.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

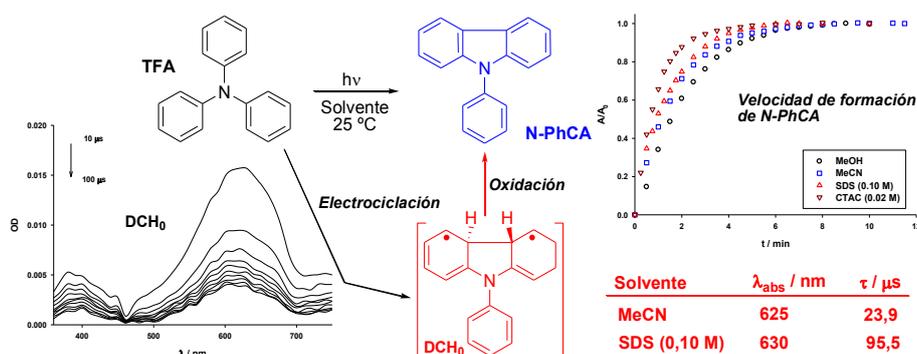
### ELECTROCICLACION $6\pi$ FOTOINDUCIDA DE TRIFENILAMINA EN MEDIO HOMOGENEO Y MICROHETEROGENEO. UN ESTUDIO MECANISTICO.

Sanmartín Rocío A., Salum María L. y Bonesi Sergio M..

Departamento de Química Orgánica, CIHIDECAR-CONICET, 3er Piso, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Ciudad Universitaria (C1428EGA), Universidad de Buenos Aires.

[smbonesi@go.fcen.uba.ar](mailto:smbonesi@go.fcen.uba.ar); [malsalum@go.fcen.uba.ar](mailto:malsalum@go.fcen.uba.ar)

Las reacciones pericíclicas fotoinducidas en medio homogéneo se aplican en síntesis orgánica como un método suave y alternativo para la preparación de compuestos heterocíclicos, que en muchos casos se destacan por presentar propiedades biológicas y farmacológicas. La fotorreacción electrocíclica de arilaminas involucra la participación de 6 electrones  $\pi$  y, desde el estado excitado triplete, se forma una nueva unión C-C para dar origen al núcleo carbazol (o dibenzopirrol). La fotorreacción sigue un mecanismo concertado y tiene lugar porque está permitida por simetría orbital.<sup>1</sup> En esta oportunidad se presentan los resultados preliminares obtenidos al estudiar la irradiación directa (254 nm) de trifenilamina (TFA) en medio homogéneo (solventes orgánicos) y microheterogéneo (solución micelar) en diferentes atmósferas ( $N_2$ , aire y  $O_2$ ) mediante técnicas en estado estacionario y resuelto en el tiempo (láser flash fotólisis). Además, se analizan comparativamente los aspectos preparativo y mecanístico de la fotorreacción. En estado estacionario se muestra el efecto de la micela (neutra, aniónica y catiónica) en términos de los rendimientos químicos de formación del heterociclo N-fenilcarbazol (N-PhCA) y la velocidad de fotorreacción. El estudio por láser flash fotólisis, muestra la caracterización espectroscópica del transiente clave N-fenil-4a,4b-dihidrocarbazol (DHC<sub>0</sub>) y su rol en la formación de N-fenilcarbazol en las condiciones oxidantes de fotorreacción tanto en acetonitrilo como en solución micelar (SDS; 0,10 M). Dicha caracterización involucra el registro de los espectros de absorción resueltos en el tiempo así como la determinación del tiempo de vida  $\tau$  en diferentes condiciones experimentales.



#### Referencias

- 1) Goerner. H., *J. Phys. Chem.* 2008, 112, 1245-1250.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DETERMINACIÓN DE AGREGACIÓN MOLECULAR DE IBUPROFENO SÓDICO POR MEDICIONES DIRECTAS DE FLUORESCENCIA

Steinberg Paula<sup>1</sup>, Krimer Nicolás<sup>1</sup>, Sarmiento Gabriela<sup>1</sup>, Rodrigues Darío<sup>1</sup>, Huck-Iriart Cristián<sup>2</sup>, Clemens Daniel<sup>3</sup> y Mirenda Martín<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. General Paz 1499, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup>Escuela de Ciencia Y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina

<sup>3</sup>Helmholtz-Zentrum Berlin, Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin, Alemania  
paulasteinberg@cnea.gov.ar

#### Introducción

El ibuprofeno es una molécula utilizada y estudiada por sus propiedades antiinflamatorias y anfífilas. Su efectividad está relacionada con su concentración y su grado de agregación, particularmente en medios acuosos compatibles con sus aplicaciones médicas.[1] Es común encontrar en bibliografía el uso de métodos que requieren del agregado de una sonda fluorescente o de un *quencher* para determinar la agregación molecular.[1-3] En este trabajo se realizaron mediciones directas de la fluorescencia del ibuprofeno sódico como alternativa no destructiva ni invasiva para determinar su agregación molecular en agua y etanol. A su vez se buscó comprobar la presencia y tamaño de agregados mediante dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS).

#### Resultados

Las mediciones de fluorescencia en función de la concentración de ibuprofeno sódico, realizadas en geometría de transmisión y con bajo paso óptico, permitieron determinar el rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\Phi_F$ ) de las distintas soluciones sin el agregado de sondas ni *quenchers*. Sorprendentemente, para altas concentraciones el  $\Phi_F$  aumenta con respecto a las soluciones más diluidas. Este incremento se atribuye a la formación de aglomerados moleculares con un comportamiento fotofísico distinto al de moléculas aisladas. Se propone un modelo de agregación en pasos: primero ocurre la formación de dímeros[4] (confirmados mediante SANS) y luego la de micelas (consistentes con resultados previos de bibliografía).[1-3]

#### Conclusiones

La técnica de medición directa de fluorescencia permitió identificar la agregación molecular de ibuprofeno sódico en agua, sin el agregado de sondas externas. El comportamiento fotofísico observado en función de la concentración es compatible con un mecanismo de pasos consecutivos: formación de dímeros seguida de formación de micelas.

#### Referencias

- 1) Ridell A. *et al.*, *J. Pharm. Ciencia*, **1999**, 88, 1175-1181.
- 2) Turro N.J. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 18, 5951-5952.
- 3) Azum N. *et al.*, *J. Mol. Liq.*, **2015**, 290, 111187.
- 4) Emel'yanenko V.N., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22, 4896-4904.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACCIÓN DE INTERMEDIARIOS DE CRIGEEE ESTABLES DEL 2,3-DIHIDROFURANO CON H<sub>2</sub>O

Villarreal Valentín<sup>1</sup>, Tuccheri María Eugenia<sup>1</sup> y Bracco Larisa L. B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, La Plata (1900), Argentina.  
villarreal@inifta.unlp.edu.ar

#### Introducción

El estudio de reacciones de ozonólisis de alquenos es muy importante dentro de la química ambiental. El mecanismo de Criegee explica cómo este tipo de reacciones producen intermediarios estables, llamados "Intermediarios de Criegee" (sCI), que en condiciones atmosféricas pueden reaccionar con las especies presentes, como H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, etc., dando lugar a diversos productos, algunos de los cuales pueden ser agentes de nucleación capaces de formar aerosoles orgánicos secundarios (SOA). Particularmente, el 2,3-dihidrofurano (2,3DHF) es un alqueno heterocíclico emitido a la atmósfera durante la quema de biomasa. Este puede reaccionar con O<sub>3</sub> generando un ozónido primario que puede escindirarse para formar dos sCI diferentes (2,3-sCI 1 y 2,3-sCI 2), que a su vez poseen dos conformeros estables cada uno (anti y syn). Se observó experimentalmente que el agua inhibe la formación de SOA a partir de la reacción de ozonólisis de 2,3DHF en presencia de SO<sub>2</sub>, de allí la importancia de conocer el mecanismo de reacción entre los sCI y H<sub>2</sub>O [1]. En el presente trabajo se presenta un estudio cinético teórico de las reacciones de los sCI generados por ozonólisis de 2,3DHF con agua.

#### Resultados

Se determinaron los parámetros moleculares de todas las especies involucradas con los funcionales de la densidad BMK y M062X y el conjunto de bases 6-311++G(3df,3pd) incluidos en el programa Gaussian 16. Además se calculó la energía mediante CCSD(T)/6-311G(d,p)//DFT/6-311++G(3df,3pd). Se construyeron las superficies de energía potencial para cada reacción, y se determinaron las constantes de velocidad de los sCI con H<sub>2</sub>O mediante la versión canónica de la teoría del estado de transición. Los resultados preliminares muestran que para el complejo 2,3 sCI1 syn-H<sub>2</sub>O, existe una barrera de 3,46 y 3,60 kcal mol<sup>-1</sup> a los niveles CCSD(T)/6-311G(d,p)//BMK/6-311++G(3df,3pd) y CCSD(T)//6-311G(d,p)//M062X/6-311++G(3df,3pd), respectivamente, y las correspondientes constantes de velocidad en el límite de alta presión son 3,86x10<sup>-17</sup> y 3,52x10<sup>-17</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

#### Conclusiones

Hasta el momento, puede decirse que los coeficientes de velocidad concuerdan con el orden de magnitud esperado para este tipo de reacciones de los sCI con H<sub>2</sub>O [2,3]. El análisis cinético completo contribuirá a una mayor comprensión y comparación de las reacciones globales entre los sCI con H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>.

#### Referencias

- [1] Yolanda Diaz-de-Mera, Alfonso Aranda, *Atmos. Chem. Phys.*, 2017, 17, 2347-2357.
- [2] Larisa L. B. Bracco, María E. Tuccheri, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 11214-11225.
- [3] J.M. Anglada, J. Gonzalez and M. Torrent-Sucarrat, *Phys. Chemical. Chem. Phys.*, 2011, 13, 13034-13045.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

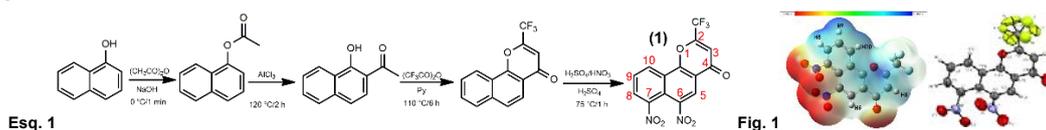
### 6,7-DINITRO-2-(TRIFLUOROMETIL)- $\alpha$ -NAFTOCROMONA: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES MOLECULARES

Espitia Cogollo Edeimis,<sup>1</sup> Piro Oscar E.,<sup>2</sup> Echeverría Gustavo A.,<sup>2</sup> Ulic Sonia E.<sup>1,3</sup> y Jíos Jorge L.<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>CEQUINOR-CONICET. Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Bv. 120 N° 1465 (1900) La Plata, Argentina. <sup>2</sup>IFLP-CONICET. Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, CC. 67 (1900) La Plata, Argentina. <sup>3</sup>Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina. <sup>4</sup>Laboratorio UPL (UNLP-CIC), Camino Centenario e/505 y 508, (1897) Gonnet, Argentina. <sup>5</sup>Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, 47 y 115, (1900) La Plata, Argentina.

[edeimisespitia@quimica.unlp.edu.ar](mailto:edeimisespitia@quimica.unlp.edu.ar)

**Introducción.** Las cromonas son compuestos de origen natural que también se pueden obtener por vía sintética. Una alternativa rápida y eficiente es la propuesta por Henao Castañeda,<sup>1</sup> que permite sintetizar una variedad de 2-trifluorometilcromonas (2-TFMC) partiendo de diferentes fenoles. Sin embargo, también es posible obtener derivados modificando las 2-TFMC mediante reacciones de sustitución en el anillo aromático.<sup>2</sup> En el esquema 1 se presentan las etapas de síntesis que se llevaron a cabo para obtener la **6,7-dinitro-2-(trifluorometil)- $\alpha$ -naftocromona (1)**. El compuesto obtenido es nuevo y se caracterizó por IR, RMN y DRX. Los cálculos computacionales contribuyeron a la asignación de los espectros vibracionales.



Esq. 1

Fig. 1

**Resultados.** En el espectro de RMN <sup>1</sup>H (acetona-*d*<sub>6</sub>) se observan dos singletes (H3 y H5) y el sistema de spin de 3 núcleos aromáticos acoplados entre sí (H8, H9 y H10). El espectro IR muestra bandas de absorción debidas a los estiramientos C=O, NO<sub>2</sub> y CF<sub>3</sub>. La geometría molecular calculada guarda buena relación con la experimental (Fig. 1, izquierda y derecha respectivamente). El mapa de potencial electrostático (MEP, Fig. 1, izquierda) indica que las zonas núcleo- y electrofílicas se ubican en los oxígenos y los hidrógenos aromáticos, respectivamente. Esta distribución se correlaciona con las interacciones intermoleculares observadas en la estructura elucidada por DRX, en la que se identifican importantes contactos CH...OC y CH...ON. Además, se observa que el grupo CF<sub>3</sub> presenta su característico desorden térmico debido a su alta simetría,<sup>3</sup> lo que da lugar a importantes interacciones intermoleculares F...F y F...H.

**Conclusiones.** Las señales en <sup>1</sup>H RMN dan cuenta de la doble nitración del anillo de naftaleno. Las moléculas se ordenan en el cristal favoreciendo las interacciones no convencionales, con una importante participación de los contactos F...F.

#### Referencias

- 1) Castañeda, I. C. H., Et al. *Tetrahedron Lett. UK.*, **2011**, 52, 1436–1440.
- 2) Sosnovskikh, V. Y., Et al. *Russ. Chem. Bulletin. Russia.*, **2000**, 49, 2074–2076.
- 3) Müller, P., *Crystallogr. Rev. UK.*, **2009**, 15, 57–83.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### FOTÓLISIS DE NORFLOXACINA ADSORBIDA EN ARCILLA y NANOCOMPUESTOS DE ARCILLA Y CARBÓN. SEGUIMIENTO MEDIANTE PRUEBAS ANTIMICROBIANAS.

Horue Manuel<sup>1</sup>, Zelaya Soulé María Emilia<sup>2</sup>, Fernández Mariela<sup>2</sup>, Castro Guillermo Raul<sup>1</sup>, Torres Sánchez Rosa María<sup>2</sup>, Mártire Daniel<sup>3</sup> y Arce Valeria<sup>4</sup>.

1 CINDEFI, La Plata, Argentina. [manuelhorue@gmail.com](mailto:manuelhorue@gmail.com)

2 CETMIC, M.B. Gonnet, Argentina.

3 INIFTA, Universidad Nacional de La Plata, Diag 113 y 64, La Plata, Argentina

4 CIOP, M.B. Gonnet, Argentina.

**Introducción:** La fotólisis es la descomposición de un compuesto orgánico ocasionada por su exposición a luz natural o artificial. Puede ser directa (FD), en la que la sustancia absorbe luz y se descompone; o indirecta (FI), donde la energía es absorbida por otros constituyentes del medio. El antibiótico norfloxacin (NOR) es un contaminante emergente que se ha encontrado en cuerpos de agua de consumo, favoreciendo la resistencia bacteriana y generando así consecuencias negativas al ambiente y a la salud. Como una opción para lograr su eliminación, se estudió su adsorción en arcilla montmorillonita (Mt) y en dos nanocompuestos de Mt y carbón hidrotérmico (MD-210 y MDac3-210-500) (1).

En este trabajo se evaluaron las FD y FI (utilizando  $S_2O_8^{2-}$  como aditivo), de la NOR adsorbida en los tres materiales mencionados. Se evaluó su actividad antimicrobiana antes y después de la fotólisis, considerando al tratamiento con luz efectiva cuando el halo de inhibición de crecimiento observado en estos ensayos disminuía luego de la irradiación con luz UV (durante 3 o 4 h en la FD y 20 min en la FI).

**Resultados:** La NOR adsorbida en todos los materiales utilizados, sin irradiar, conservó su actividad antimicrobiana contra *Escherichia coli*, resaltando la necesidad de un proceso de degradación posterior. Luego de la FD, el halo de inhibición obtenido solo disminuyó significativamente para la NOR adsorbida en los nanocompuestos, y principalmente en el material con mayor desarrollo de carbón: MDac3-210-500 (disminución del 23%). Esta diferencia entre los adsorbentes se adjudicó a la gran cantidad de grupos carbonos oxigenados presentes en los nanocompuestos de arcilla y carbón, que podrían favorecer indirectamente la fotólisis de la NOR hacia una forma menos activa del antibiótico; y también a las diferentes interacciones superficiales entre los adsorbentes y NOR.

En cuanto a la FI en presencia de  $S_2O_8^{2-}$ , se obtuvo en todos los casos un halo de inhibición despreciable, lo que indicaría que este proceso generó productos que no fueron capaces de impedir el crecimiento de *E. coli* en las condiciones estudiadas.

**Conclusiones:** La FD de NOR se vio favorecida en los adsorbentes que presentan grupos carbonos oxigenados, obteniéndose degradaciones parciales. La degradación de NOR fue muy eficiente cuando la irradiación se realizó en presencia de  $S_2O_8^{2-}$ .

#### Referencias

- 1) Zelaya Soulé, M.E., et al. J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng., 2020, 1-10.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PREPARACION DE HEXACLOROTIOACETONA (HCTA). MECANISMO DE TIONACION. ENSAYOS EN HONGOS Y BACTERIAS.

Olmo Jonathan<sup>1</sup>, Vázquez Carolina<sup>2</sup>, Merlo Carolina<sup>2,3</sup> e Iriarte Ana<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> INFIQC. Depto. de Fisicoquímica, UNC. Haya de la Torre S/N. Córdoba. CP 5000.

<sup>2</sup> Fac. de Cs. Agropecuarias. Microbiología Agrícola. UNC. Córdoba.

<sup>3</sup> IMBIV – CONICET. UNC. Córdoba

jolmo@unc.edu.ar

**Introducción:** Las especies percloradas pueden tener un efecto positivo como pesticidas, más aun las que poseen un átomo de azufre, ya que tiene mayor probabilidad de penetrar la membrana celular de hongos/bacterias. Se espera que los microorganismos no presenten resistencia a esta molécula, ya que pertenece a una nueva familia. Se presenta la síntesis de HCTA, preparada mediante la tionación de hexafluoroacetona (HFA). También se presenta el estudio del mecanismo completo de tionación, empleando distintos agentes tionantes (Reactivo de Lawesson (RL),  $P_2S_5$  y  $RL/S_8$ ) mediante cálculos químico-cuánticos; y la evaluación de la actividad antibacteriana y antifúngica del reactivo oxigenado.

**Resultados:** se obtuvo la especie, aunque con un bajo rendimiento, empleando  $P_2S_5$  en HMDO, y mediante síntesis tradicional. El estudio del mecanismo de tionación se realizó empleando el programa Gaussian 09<sup>[1]</sup>. Se podrían presentar dos tipos de ataques: concertado y no-concertado. Se observó que el camino menos energético corresponde al ataque del átomo de S sobre el carbono para luego dar lugar a un segundo ataque (O→P) y formación de un intermediario cíclico. Comparando los tres sistemas, el del  $P_2S_5$  es el más probable de ocurrir, ya que la barrera energética es la menor. Se realizaron los ensayos de viabilidad celular sobre *Escherichia coli* y *Fusarium verticillioides* empleando las técnicas de Microdilución en caldo (con resazurina como indicador) y de difusión en disco haciendo uso del reactivo oxigenado. Por otro lado, se estudió la interacción de la resazurina con el mismo reactivo, mediante espectroscopía UV-Vis.

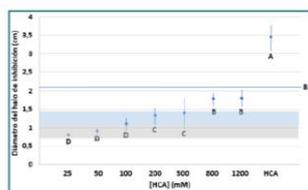
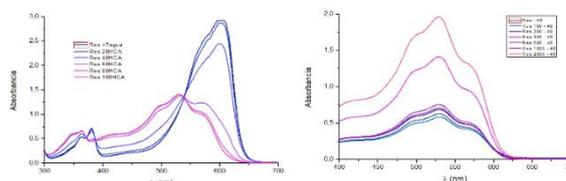


Figura 16: Diámetro del halo de inhibición vs. [HCA]; línea horiz. C-; Zona celeste: inhibición moderada. Zona gris: inhibición débil



Curvas de Abs vs  $\lambda$ .

**Conclusiones:** Se logró obtener el compuesto, aunque con bajo rendimiento. Los cálculos teóricos indican que la tionación más eficiente es la realizada con  $P_2S_5$ , y se determinó que HCA inhibe el crecimiento de *E. coli*, pero no así de *F. verticillioides*.

#### Referencias

[1] D. J. F. M. J. Frisch et. al. *Gaussian 09W*, Gaussian 09, Wallingford CT, Revision A., 2009.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EMPLEO DE SURFACTANTES COMO MICORREACTORES PARA EL FOTORREORDENAMIENTO DE FRIES DE BENZOATOS DE ARILO P-SUSTITUÍDOS

Siano Gastón y Bonesi Sergio M.

CIHIDECAR-CONICET. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pab. II, 3er piso, Ciudad Universitaria, 1428, Buenos Aires, Argentina.  
gaston.siano@gmail.com.

El fotorreordenamiento de Fries fue descubierto por Anderson y Reese<sup>1</sup> en la década de 1960 y la fotorreacción se muestra en la figura 1. Dicha fotorreacción se destaca como un método fotoquímico, alternativo y eficiente en síntesis orgánica permitiendo la obtención desde filtros solares hasta compuestos con actividad biológica<sup>2</sup>.

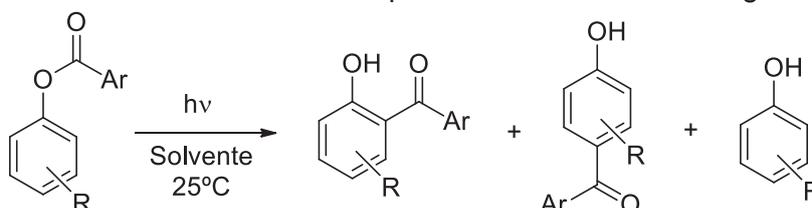


Figura 1. Fotoquímica de Benzoatos de Ariolo p-Sustituídos

En el presente trabajo se desarrollaron estudios tanto mecanísticos como preparativos de la reacción fotoquímica de algunos benzoatos de ariolo en un medio micelar confinado y sustentable. La motivación de este estudio recae en el hecho de poner a prueba surfactantes de distinta naturaleza (iónicos y no-iónicos) como microrreactores que favorezcan la *selectividad* de la fotorreacción. Otro punto de estudio del trabajo se relaciona con la influencia de los efectos electrónicos de los sustituyentes en el rendimiento químico como así también la determinación de la proporción de formación del producto fotorreordenado en la mezcla de reacción. Los experimentos realizados muestran un efecto beneficioso del uso de surfactantes como medio de reacción, obteniendo rendimientos químicos por encima del 95% con todos los sustituyentes ensayados. A su vez, los efectos de los distintos sustituyentes se cuantificaron eficientemente aplicando la relación lineal de Energía Libre de Hammett. Además, se lograron medir las constantes de asociación ( $K_b$ ) de los benzoatos de ariolo con los distintos surfactantes y se estimó la localización del sustrato dentro de las micelas mediante espectroscopía UV-Vis y 2D-RMN (NOESY), respectivamente. Por último, utilizando cálculos de TD-DFT, se lograron estimar las energías de absorción de las bandas de los benzoatos y de los fotoproductos reordenados, logrando buenas correlaciones lineales con los datos experimentales.

#### Referencias

- 1) Anderson, J. C., Reese, C. B., *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 217.
- 2) Miranda, M. A., Galindo, F., *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, ed. Horspool, W. M., Lenci, F., CRC Press, Boca Ratón, FL, **2004**, Ch. 42.



# QUÍMICA DE SUPERFICIES E INTERFASES

ADSORCIÓN, CATÁLISIS



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### OBTENCIÓN SELECTIVA DE DIETILSUCCINATO UTILIZANDO $ZrO_2$ SULFATADA SOBRE SBA-15

Aquzín Federico<sup>1</sup>, Martínez María Laura<sup>2</sup>, Beltramone Andrea<sup>2</sup>, Okulik Nora<sup>1</sup> y Padró Cristina<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Nacional del Chaco Austral, Chaco, Argentina.

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología, Córdoba, Argentina.

<sup>3</sup>Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, FIQ-UNL, Santa Fe, Argentina. federicoaquzin@uncaus.edu.ar

#### Introducción

El presente trabajo tuvo como objeto maximizar la producción de dietilsuccinato (DES), un plastificante de características biodegradables, en la reacción de esterificación de ácido succínico (AS) con etanol a partir del uso de catalizadores sólidos nanoestructurados de  $ZrO_2$  sulfatada sobre SBA-15. Tres sólidos con diferentes cargas de  $ZrO_2$  se obtuvieron por el método de impregnación húmeda según Valles *et al.* (1) y posteriormente fueron *sulfatados*. Se caracterizaron mediante DRX, fisorción de  $N_2$ , FTIR utilizando piridina y titulación potenciométrica; también fueron probados en reacción.

#### Resultados

Los estudios de caracterización indicaron que, tras la *incorporación y sulfatación*, la estructura del soporte SBA-15 se conserva, pero con una importante disminución en la superficie. Por otra parte, la acidez aumenta con la carga de  $ZrO_2$  exhibiendo la presencia de sitios ácidos Brønsted y Lewis (Figura 1). Los catalizadores mostraron ser activos en reacción con rendimientos hacia el DES superiores al 85%, un valor incluso mayor que el logrado con la resina comercial Amberlyst 36 (A36). La presencia conjunta de sitios ácidos Brønsted y Lewis exhiben un efecto sinérgico que favorece la reacción.

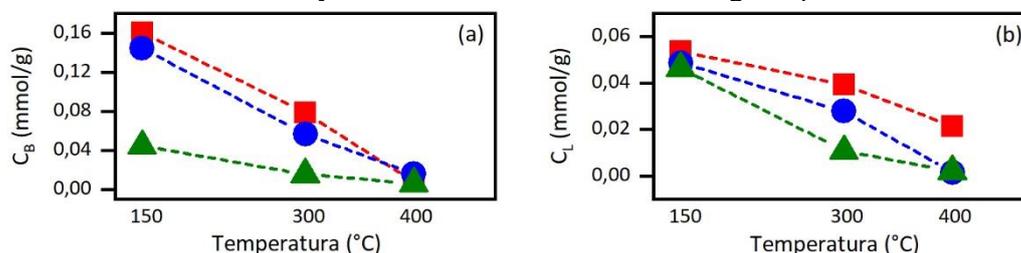


Figura 1. Variación de la concentración de sitios ácidos Brønsted (a) y Lewis (b) con la temperatura de desorción de: SZ-SBA-15 (10) (■), SZ-SBA-15 (20) (●) y SZ-SBA-15 (30) (▲).

#### Conclusiones

Se lograron conversiones de AS y rendimientos hacia el DES elevados que indican la factibilidad del uso de estos sólidos ácidos para maximizar la obtención de DES.

#### Referencias

- 1) Valles, V. A., Sa-ngasaeng, L., Martínez, M. L., Jongpatiwut, S., Beltramone, A. R., *Fuel*, **2019**, 240 138-152.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MECANISMOS DE REACCIÓN EN SAMs DE TIOLES: ROTURA DE ENLACES S-C, Au-S Y DAÑO INDUCIDO POR DIFERENTES TIPOS DE IRRADIACIÓN

Julio C. Azcárate

Div. Física de Metales, Centro Atómico Bariloche (CAB), CNEA - CONICET  
jcazcarate@cab.cnea.gov.ar

La monocapas de moléculas autoensambladas (SAMs) sobre superficies metálicas o semiconductoras revolucionaron la ciencia de superficies y de nanomateriales a partir de la década de 1990, tanto desde un punto de vista básico como aplicado. Las SAMs permiten modificar las superficies con gran versatilidad, para nuevos desarrollos en catálisis, sensores, micro/nano electrónica y fotónica, entre otras aplicaciones. Sin embargo, la mayoría de estos desarrollos quedan en la etapa de pruebas de concepto y no logran establecerse en aplicaciones concretas. En la bibliografía, no siempre está claro el origen de las alteraciones en el comportamiento que se presentan. Asimismo, es común encontrar una deficiencia en la caracterización exhaustiva, química y/o estructural de los sistemas estudiados. Éstas caracterizaciones avanzadas implican el uso de radiaciones ionizantes, como rayos X (XPS, EXAFS, XANES) o electrones (TEM, SEM, AES, EELS), las cuales pueden causar daño por irradiación modificando el sistema estudiado.

En nuestro grupo, hemos estudiado SAMs de tioles de diferente estructura molecular sobre superficies metálicas planas y de nanopartículas (1,2,3). Se ha puesto especial énfasis en la caracterización química avanzada de la interfase metal-tiol mediante XPS (espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos X) y la caracterización estructural de las nanopartículas (NPs) mediante HR-TEM (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución). Nos concentramos, además, en el estudio del daño por irradiación sufrido en cada sistema estudiado respecto al tipo y dosis de irradiación recibida.

Aquí discutiremos los estudios detallados que nos han permitido establecer diferentes mecanismos de reacción que describen procesos como las rupturas de las uniones S-C y Au-S, basados en la estructura molecular de cada tiol y de la SAM. Las moléculas de tioles de cadena corta con grupos carboxilato sufren la ruptura de la unión S-C dejando cantidades variables de S atómico adsorbido sobre el metal (1,2). Asimismo, el medio líquido donde se encuentran estas SAMs influye notoriamente en la extensión del clivaje S-C y, consecuentemente, en la cantidad de S atómico encontrado (1,2). Por otro lado, con el estudio de la coalescencia de AuNPs@tiol durante la caracterización por TEM, y el estudio del daño por irradiación con electrones y RX mediante XPS de SAMs en monocristales de Au(111) y Au(100), propusimos un mecanismo para explicar las diferentes especies de S que se forman al romperse la unión Au-S (3). Se discutirá cómo estos mecanismos pueden extenderse a otros sistemas de acuerdo a la estructura molecular y de la SAM.

#### Referencias

- 1) Azcárate, J., et al. *Langmuir* **2014**, 30, 1820–1826
- 2) Azcárate, J., et al. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 24156–24164
- 3) Aagaard, N., et al. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 22591–22600

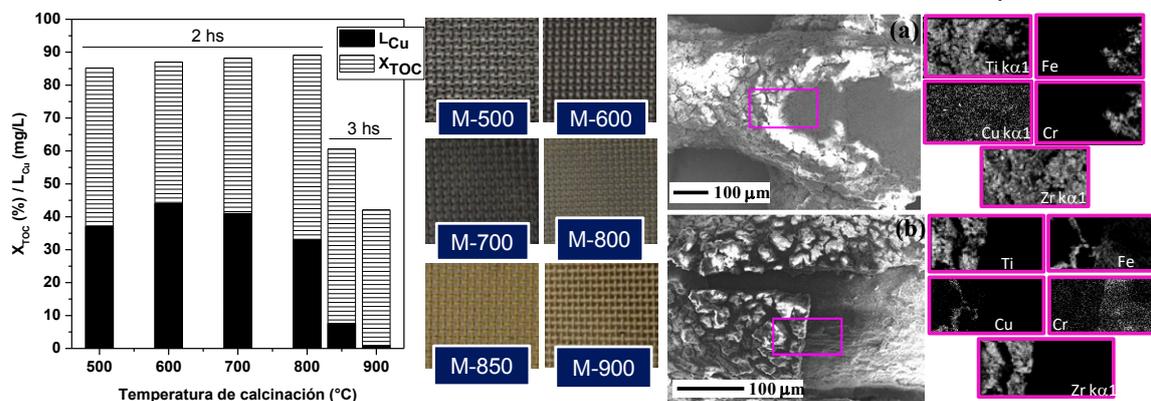
XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021

 MALLAS CATALÍTICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE FENOL EN AGUA: EFECTO  
DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

Brussino Paula, Banús Ezequiel D. y Ulla María A.

 Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET),  
Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina.  
mulla@fiq.unl.edu.ar

**Introducción.** Los compuestos fenólicos se encuentran típicamente en las aguas residuales. Éstos son altamente tóxicos y de baja biodegradabilidad. Como consecuencia se suelen aplicar Procesos de Oxidación Avanzados (POAs). Los catalizadores estructurados son fácilmente separables del medio. Se prepararon catalizadores de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  soportados en mallas metálicas (5 %p Cu) y se calcinaron a 500, 600, 700, 800, 850 y 900 °C. **Resultados.** Las mallas catalíticas calcinadas a 800 °C o menos presentaron valores altos de mineralización y de lixiviado de Cu, mientras que para 850 y 900 °C se obtuvieron valores un poco más bajos de conversión de TOC y pérdidas muy bajas de Cu (M-850: 7,6 mg/L y M-900: 0,9 mg/L). Esto estuvo relacionado con el efecto del sustrato debido a la temperatura de



**Figura 1.**  $X_{\text{TOC}}$  y  $L_{\text{Cu}}$  para los catalizadores (izquierda), fotos de las mallas catalíticas (centro) y micrografías SEM y mappings elementales de las mallas calcinadas a 500 °C (a) y 900 °C (b).

calcinación (Figura 1: centro y derecha). A 500 °C, los elementos del cubrimiento se mantuvieron (Cu, Ti y Zr), pero a 900 °C mientras que Ti y Zr se encontraron en el cubrimiento, el cobre se halló junto con el Fe en las grietas formadas, sobre la malla metálica. También se evidenció una interacción Cu-Fe en M-900 que previno la lixiviación [1]. Resta determinar estos factores en las mallas calcinadas a temperaturas intermedias. **Conclusiones.** Existe un efecto de la temperatura de calcinación en el desempeño catalítico de estos catalizadores estructurados que está relacionado con la distribución de los elementos en los sistemas finales.

**Referencias**

- 1) P. Brussino, M. Gross, E. D. Banús, M. A. Ulla, Chem. Eng. Process. 146 (2019) 107686.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DETECCIÓN DIRECTA Y DELIVERY DE OXÍGENO SINGLETE VOLATIL EN INTERFASES AIRE/SÓLIDO

Durantini Andrés M.<sup>1,\*</sup> y Alexander Greer<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>IDAS-CONICET, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nac. 36 Km 601, X5804BYA Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Brooklyn College of CUNY, Brooklyn, New York, 11210, USA  
[adurantini@exa.unrc.edu.ar](mailto:adurantini@exa.unrc.edu.ar); [agreer@brooklyn.cuny.edu](mailto:agreer@brooklyn.cuny.edu)

Las especies reactivas de oxígeno (ROS) generadas en el aire son prominentes en fotorreacciones ambientales, y son de particular interés sus reacciones con superficies. Estos ROS, que incluyen  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{RO}^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet$ , y  $\text{O}_2^{\bullet-}$  son comúnmente producidos a través de reacciones de oxidación sensibilizadas por exposición a la luz solar. Las interacciones que pueden tener estas especies reactivas son de importancia en la atmósfera y en el suelo, como en material particulado y en dióxido de silicio (uno de los principales componentes de la tierra). Sin embargo, no pueden ser detectados fácilmente en superficies utilizando métodos directos y están limitados a ser analizados sólo por métodos indirectos, tales como atrapadores químicos y sistemas de resonancia paramagnética electrónica (EPR). Utilizando métodos indirectos, ha sido posible detectar  $^1\text{O}_2$  en niebla, en interfases de aire/hielo, en superficies acuáticas, en materia orgánica natural que se encuentra en cuerpos acuáticos e incluso, cromóforos en el suelo pueden absorber luz y fotosensibilizar  $^1\text{O}_2$ . Sin embargo, este tipo de técnicas pueden tener limitaciones y la formación y quenching de  $^1\text{O}_2$  no se había determinado hasta ahora.

En este trabajo se ha diseñado un sistema de tres fases (sólido-aire-sólido) en donde el  $^1\text{O}_2$  es generado en una partícula fotosensibilizante y viaja a través del aire a otra partícula recubierta con un compuesto oxidable (Figura). Fue posible identificar y cuantificar quenching de  $^1\text{O}_2$  monitoreando directamente su fosforescencia a 1270 nm. Además, se pudo identificar a la especie reactiva cuando se encuentra difundiendo en el aire y en la interfase aire/partícula, lo que permitió determinar por

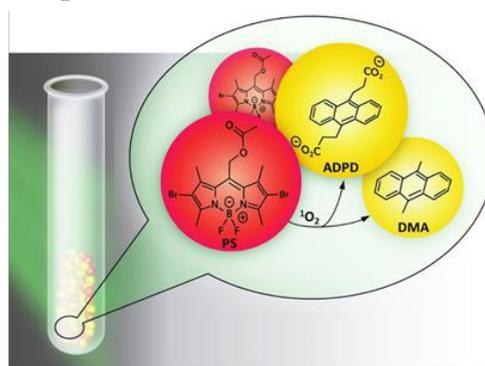


Figura. Transporte de  $^1\text{O}_2$  entre partículas.

primera vez constantes de velocidad total de quenching ( $k_T$ ) causado por las partículas con derivados de antraceno adsorbidos. Los valores de  $k_T$  para  $^1\text{O}_2$  en la interfase aire/partícula fueron de  $(2.8 \pm 0.8) \times 10^7 \text{ g mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para 9,10-dimetilantraceno y de  $(2.1 \pm 0.9) \times 10^7 \text{ g mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para el dianión dipropionato de 9,10-antraceno, con un tiempo de vida para el  $^1\text{O}_2$  en aire que alcanza los  $\sim 550 \mu\text{s}$ .

Este tipo de interacciones monitoreadas en tiempo real y desactivación inducida por partículas, abre un nuevo camino de oportunidades para investigar reacciones que involucran  $^1\text{O}_2$  en procesos atmosféricos.

**Referencias:** Durantini A. M., *ACS Environ. Sci. Technol.*, **2021**, [10.1021/acs.est.0c07922](https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07922)



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MATERIAL HÍBRIDO BIODEGRADABLE PARA LA ADSORCIÓN Y PRECONCENTRACIÓN DE PLOMO EN UN SISTEMA CONTINUO

Leticia Escudero, Pamela Quintas

Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas CONICET – UNCUYO, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales UNCUYO. Padre Contreras 1300 (CP 5500) Mendoza, Argentina.

[lescudero@mendoza-conicet.gob.ar](mailto:lescudero@mendoza-conicet.gob.ar); [pquintas@mendoza-conicet.gob.ar](mailto:pquintas@mendoza-conicet.gob.ar)

El plomo es un metal altamente tóxico que se encuentra en el ambiente de manera natural, aunque su mayor presencia surge como resultado de las actividades humanas [1]. Su persistencia en el medio ambiente facilita la llegada de este elemento a ríos, lagos, arroyos, pudiendo incluso contaminar el agua para consumo humano o los alimentos. Por este motivo, el monitoreo continuo del metal en alimentos resulta de fundamental interés. Debido a que las concentraciones de plomo que pueden encontrarse en estas matrices son generalmente muy bajas (trazas o ultratrazas), se requieren técnicas analíticas instrumentales muy sensibles para su detección. Sin embargo, incluso con técnicas como espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica o espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, la determinación puede no ser factible. En estos casos, la preconcentración basada en el uso de materiales adsorbentes es una herramienta muy eficaz para incrementar la sensibilidad de los métodos analíticos, ofreciendo ventajas adicionales como simplicidad y bajo consumo de disolventes orgánicos y otros reactivos [2]. En este contexto, el uso de adsorbentes biodegradables como alternativas a los tradicionales es muy bienvenido. El objetivo de este trabajo fue investigar la eficiencia de adsorción de un material híbrido completamente biodegradable formado por bacterias Gram-positivas del género *Rhodococcus* y raíces en cabellera de nabo para la preconcentración en línea de plomo desde soluciones acuosas. Inicialmente, se preparó el material híbrido poniendo en contacto sus partes componentes en medio acuoso, bajo agitación durante dos horas y a temperatura ambiente, seguido de secado en estufa. Luego, se introdujo una solución de plomo divalente en un sistema por inyección en flujo para adsorber y retener cuantitativamente el analito en una microcolumna empaquetada con el material híbrido bacteria - raíz. El analito retenido se desorbió con un flujo de un agente ácido y finalmente se determinó mediante espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica. Bajo las condiciones experimentales óptimas (100 mg de biosorbente, pH 4, velocidad de carga 1 ml/min), se logró una retención del analito del 100%. La capacidad dinámica del adsorbente híbrido fue de 36 mg/ g, lo que favoreció la reutilización de la columna durante varios ciclos de adsorción-desorción. Estos resultados obtenidos demuestran que el material híbrido propuesto es eficiente para la preconcentración de plomo desde soluciones acuosas y manifiesta potencial para su aplicación en matrices de mayor complejidad tales como las de alimentos.

#### Referencias

- 1) Gaur, N., Kukreja, A., Yadav, M., Tiwari, A., *Appl. Water Sci.*, **2018**, 98, 1-12.
- 2) Ozdemir S., Kilinc E., Celik K.S., Okumus V., Soylak, M., *Food Chem.*, **2017**, 215, 447-453.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PROPIEDADES INTERFACIALES DE MEZCLAS PROTEÍNAS-MUCÍLAGO DE CHÍA

López Débora<sup>1</sup>, David-Briand Elisabeth<sup>2</sup>, Boeris Valeria<sup>1</sup>, Spelzini Darío<sup>1</sup>, Riaublanc Alain<sup>2</sup> y Anton Marc<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>UNR-CONICET. FBioyf. Suipacha 570. Rosario, Argentina. <sup>2</sup>BIA-INRAE. Impasse Thérèse Bertrand-Fontaine. Nantes, Francia. [dlopez@fbioyf.unr.edu.ar](mailto:dlopez@fbioyf.unr.edu.ar)

#### Introducción

Los productos alimentarios se encuentran, mayoritariamente, constituidos por mezclas de proteínas y polisacáridos, por lo que resulta de gran relevancia el estudio de las interacciones entre estos biopolímeros. Una de las metodologías que permite estudiar el comportamiento superficial de las biomoléculas tensoactivas es la balanza de Langmuir. En el presente trabajo se prepararon concentrados de proteínas de chíá (PC), mediante solubilización alcalina a pH 10 o 12, seguida de precipitación isoeléctrica a pH 4,5. Las muestras fueron denominadas como PC10 o PC12, de acuerdo con el pH de solubilización. Se prepararon dispersiones 2 g/L de proteínas soluble y 4 g/L de mucílago de chíá (M) en agua milliQ. Se depositaron 25  $\mu$ L de cada muestra en la superficie de la interfase aire/agua, en forma de pequeñas gotas. Se obtuvieron las isothermas presión superficial ( $\pi$ ) vs área total mediante compresión de las barreras a 40  $\text{mm}^2/\text{min}$ . Se utilizó la metodología de Langmuir-Blodgett para la transferencia de la interfase al soporte sólido de mica colocado paralelo a la dirección de movimiento de las barreras, manteniendo la presión superficial 5 mN/m durante la transferencia, a una velocidad de 1 mm/min. Las películas obtenidas se visualizaron mediante microscopía de fuerza atómica. Se evaluaron las propiedades superficiales de ambas muestras y de las mezclas PC/M en una relación 1:2.

#### Resultados y Conclusiones

Si bien ambas muestras evidenciaron un perfil similar, la  $\pi$  comenzó a aumentar más rápidamente luego de la compresión de PC10, relacionado posiblemente a una mayor concentración de proteínas en la interfase. En ambas muestras se observan claramente transiciones de fases debidas a cambios en el estado de organización de la monocapa durante la compresión. Después de dispersar las proteínas, se forma una película que presenta propiedades de una fase gaseosa, donde no existirían interacciones intermoleculares significativas. Con un incremento de la  $\pi$  se observa una primera transición de fase del estado gaseoso a un estado líquido expandido, evidenciado por un cambio en la pendiente. Con un incremento mayor en la  $\pi$ , se observa otro cambio en la pendiente, lo que podría corresponderse con la transición de fase líquido expandido a líquido condensado. La presencia de M modificó las isothermas hacia mayores valores de  $\pi$ , siendo este efecto más significativo para PC10. Se observaron películas homogéneas en todos los casos, con la presencia de partículas proteicas monoméricas. La repulsión entre las partículas de ambos biopolímeros a causa de su carga superficial negativa habría causado la concentración de las proteínas en la interfase, debido al efecto del volumen excluido. De esta manera, los sistemas mixtos CP – M se comportan como películas más concentradas.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

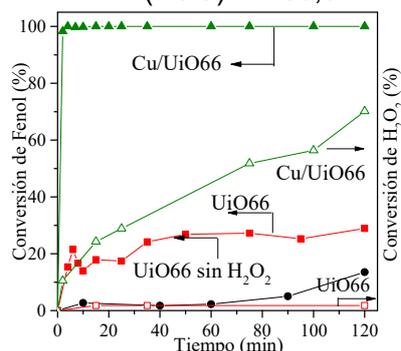
### SÍNTESIS VÍA MICROONDAS DE UN NANOCATALIZADOR DE Cu/UiO-66 ACTIVO EN LA OXIDACIÓN AVANZADA DE FENOL

Lozano Luis Alejandro<sup>1</sup>, Devard Alejandra<sup>1</sup>, Ulla María Alicia<sup>1</sup> y Zamaro Juan Manuel<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INCAPE (UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, CP3000, Santa Fe, Argentina  
llozano@fiq.unl.edu.ar

**Introducción.** La red metal-orgánica (MOF) UiO-66 está formada por clústeres de Zr ligados con bencenodicarboxilatos, es un nuevo material cristalino y microporoso de interés para diversas aplicaciones [1]. El objetivo de este trabajo es obtener UiO-66 nanocristalino mediante síntesis asistida por microonda, dispersar cobre en su estructura y luego analizar su comportamiento en la oxidación catalítica húmeda con peróxido (CWPO) de fenol.

**Resultados.** Se monitoreó el desarrollo estructural de UiO-66 mediante XRD y FTIR. Se determinó que el empleo de microondas aceleró el proceso de cristalización y que ésta también se vio afectada por la agitación, temperatura y tiempo de síntesis. El volumen de mezclado no afectó la síntesis, atribuyéndose a la uniformidad del calentamiento con microondas. Al final, se encontró una condición (Sistema en agitación, 70 ml, 80 °C, 6 h) para obtener UiO-66 de alta cristalinidad y propiedades similares a los métodos convencionales, pero en mayores cantidades y menos tiempo. El MOF sintetizado UiO-66 se logró funcionalizar con especies de cobre altamente dispersas, manteniendo su estructura original. El catalizador obtenido Cu/UiO-66 exhibió un buen desempeño en la CWPO de fenol, convirtiendo rápidamente todo el fenol y alcanzando una mineralización (TOC) del 83,3%.



**Figura 1. CWPO de fenol con Cu/UiO-66**

**Conclusión.** Se obtuvo UiO-66 de alta cristalinidad en cortos tiempos, empleando un protocolo de síntesis asistida por microondas. Posteriormente dicho material pudo funcionalizarse con especies activas de cobre altamente dispersas que resultó en un nuevo catalizador activo en la CWPO de fenol.

#### Referencias

- 1) Lozano, L., Iglesias, C., Faroldi, B. Ulla, M., Zamaro, J. *J. Mater. Sci.* **2018**, 53, 1862



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE LA MASA DEPOSITADA DE PELÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> INMOVILIZADAS EN VIDRIO SOBRE SU RENDIMIENTO FOTOCATALÍTICO

Morales Jesús M.N., Tulli Fiorella, Gómez Rojas Jorge, Morán Vieyra Faustino E. y Borsarelli Claudio D.

Instituto de Bionanotecnología del NOA (INBIONATEC). CONICET – Universidad Nacional de Santiago del Estero. RN 9, km 1125. CP 4206, Santiago del Estero. Argentina

[jesusmarcelom@gmail.com](mailto:jesusmarcelom@gmail.com)

La escasez de agua potable, particularmente, en áreas rurales aisladas de la Argentina es al día de hoy una deuda social pendiente. Por lo tanto, el desarrollo de nuevas estrategias de desinfección y descontaminación de diversas fuentes de agua es prioritario. Entre las nuevas metodologías más versátiles y económicas se encuentran los procesos de oxidación fotocatalíticos utilizando el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) como material fotoactivo. Sin embargo, la optimización del uso del flujo fotónico solar como fuente de energía sustentable para la excitación de TiO<sub>2</sub> depende de múltiples factores como nano-estructuración, inmovilización, dopaje, y cantidad efectiva del semiconductor.

En este trabajo, evaluamos el efecto de la masa de TiO<sub>2</sub> depositada como película por el método "Dr. Blade" sobre placas de vidrio portaobjetos utilizando una pasta base de TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 y 20% p/p de polietilenglicol 20 kDa y calcinada en mufla a 450 °C<sup>1</sup>. Se prepararon películas entre 0.02 y 3.5 mg de TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>, y fueron caracterizadas por espectroscopías de reflectancia difusa UV-Vis, Raman y ATR-FTIR. También se determinó la rugosidad superficial (SR) y el espesor promedio de las películas mediante microscopía de barrido electrónico (SEM). Por último, se evaluaron los rendimientos cuánticos de fotocatalisis con excitación UVA ( $\lambda_{\text{máx}} = 360 \text{ nm}$ ) "back face" para la generación del radical hidroxilo (OH<sup>•</sup>) y el anión radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) en solución, empleando como sondas específicas a cumarina (CM) y nitroblue tetrazolium (NBT) respectivamente. Los resultados muestran que el aumento de la carga superficial de TiO<sub>2</sub> incrementa el espesor de las películas, pero no su RS (Figura 1), mientras que el rendimiento fotocatalítico disminuye (Figura 2). Por lo tanto, demostramos que las películas más delgadas presentan una mayor eficiencia cuántica de fotocatalisis. El control de los parámetros estructurales de las películas de TiO<sub>2</sub> contribuirá al diseño racional de fotoreactores más eficientes.

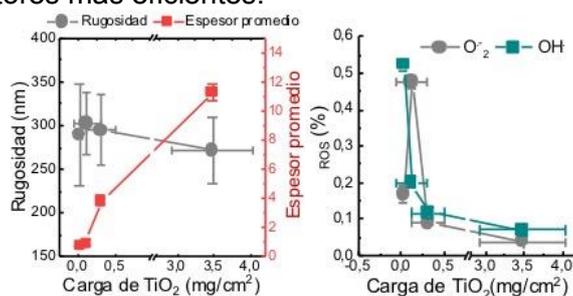


Figura 1

Figura 2

#### Referencias

- 1) Tulli F., Photochemistry and Photobiology, 2021, 97: 22-31.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE MIL-100(Fe) EN LA REMOCIÓN DE RHODAMINE 6G EN MEDIO ACUOSO

Ortega Gabriela<sup>1</sup>, Bernini María Celeste<sup>1</sup>, Barbero Bibiana<sup>1</sup> y Narda Griselda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI, UNSL-CONICET), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Almirante Brown 1455, Ciudad de San Luis, C.P. 5700, Argentina.  
E-mail: gabrielaortega2008@gmail.com

Las aguas residuales domésticas e industriales se caracterizan por la presencia de sustancias químicas de estructura compleja cuya liberación continua y descontrolada representa una problemática medioambiental<sup>1</sup>. Recientemente se ha demostrado que los sistemas convencionales de tratamiento de agua no son capaces de eliminar eficientemente este tipo de sustancias<sup>1</sup>. Por lo cual, el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan remover adecuadamente este tipo de contaminantes es de suma importancia. Los sólidos conocidos como metal organic frameworks (MOFs) y sus compósitos son candidatos prometedores a ser usados en el campo de la remediación ambiental<sup>2</sup> debido a su elevada área superficial, gran tamaño de poros, fácil funcionalización, entre otras características. Sin embargo, la estabilidad en agua puede ser una limitante para su utilización en el tratamiento de aguas residuales<sup>2</sup>. Los MOFs estables en agua pueden ser usados para el tratamiento de efluentes como adsorbentes y/o (foto)catalizadores. En esta investigación, se sintetizó el MOF MIL-100(Fe), se lo caracterizó por diversas técnicas de estado sólido (DRXP, FTIR, TGA, BET y SEM) y se estudió tanto la estabilidad en agua como la capacidad de remoción de Rhodamine 6G (Rh6G), un colorante seleccionado como molécula modelo. La estabilidad en agua se evaluó a diferentes valores de pH (2-10) y temperaturas (25 y 50°C), y considerando que la concentración promedio de hierro lixiviado estuvo por debajo de  $3 \pm 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , se puede decir que el MIL-100(Fe) es estable en medio acuoso y tolera condiciones de acidez y basicidad en un amplio rango de pH. Además, se verificó la estabilidad estructural mediante DRXP de los sólidos recuperados. En cuanto a la capacidad de remoción de Rh6G, se realizaron ensayos de adsorción a diferentes concentraciones (25 y 50 ppm). Adicionalmente, se realizaron ensayos de remoción de Rh6G agregando  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lo que generaría un proceso Fenton. En este caso, se evaluó el efecto de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la incidencia del orden de contacto MIL-100(Fe) - Rh6G -  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los resultados mostraron que al contactar el MIL-100(Fe) con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la velocidad inicial de remoción de Rh6G incrementa notablemente eliminándose un 64 % de colorante en 240 minutos de reacción. Esto podría deberse a un efecto de desbloqueo de los poros del MIL-100(Fe) por acción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre residuos de síntesis.

#### Referencias

- 1) Calvo-Flores, F.G., *Emerg. Pollut. Orig. Struct. Prop.*, Wiley-VCH, 2018.
- 2) Ali, N., Bilal, M., Khan, A. et al. *Chemosphere*, 2021, 272, 129605.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO SOBRE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL Pd/TiO<sub>2</sub> BAJO RADIACIÓN VISIBLE Y SOLAR

Rossi L.<sup>1</sup>, Villabrille P. I.<sup>1</sup>, Rosso J. A.<sup>2</sup>, Morales-Torres S.<sup>3</sup>, Pastrana-Martínez L.M.<sup>3</sup> y Maldonado-Hódar F.J.<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>CINDECA, FCE-UNLP, CICPBA, CCT La Plata-CONICET, La Plata, Argentina.

<sup>2</sup>INIFTA, FCE-UNLP, CCT La Plata-CONICET, La Plata, Argentina.

<sup>3</sup>Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España.  
lucia.rossi@ing.unlp.edu.ar

#### Introducción

La fotocatalisis heterogénea mediante TiO<sub>2</sub> presenta una serie de desafíos para su aplicación en descontaminación de aguas. Se pretende maximizar la eficiencia de la fuente de radiación utilizada y minimizar su consumo energético. En este trabajo, se dopó el TiO<sub>2</sub> con paladio y se evaluó la actividad para la fotodegradación de un contaminante modelo, el fenol, en disolución acuosa, estudiando el efecto de la fuente de radiación, un LED visible (400-1100 nm) y un simulador solar (290-800 nm).

#### Resultados

El TiO<sub>2</sub> se dopó con 0.10% atómico nominal de Pd por el método de sol-gel y el xerogel obtenido se calcinó a 400 °C en dos atmósferas diferentes: sin circulación de aire, PdTi, y con flujo de H<sub>2</sub>, PdTi(R). También se sintetizaron como referencias materiales sin dopar, Ti y Ti(R). Todos los materiales se caracterizaron mediante XRD, fisiorción de N<sub>2</sub>, DRS, TEM y XPS. La actividad del material en suspensión fue evaluada para la degradación de fenol en las siguientes condiciones de reacción: [Fenol]<sub>0</sub>: 7 ppm, catalizador: 1 g L<sup>-1</sup>, V= 100 mL, agitación continua y burbujeo constante de O<sub>2</sub>, en la Figura se muestran los resultados obtenidos.

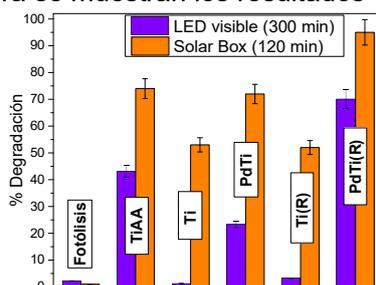


Figura. Influencia de la fuente de radiación en la degradación fotocatalítica de fenol. TiAA: TiO<sub>2</sub> comercial (Alfa Aesar).

#### Conclusiones

Se evidenció el efecto positivo del paladio como dopante del TiO<sub>2</sub> para su uso como fotocatalizador con ambas fuentes de radiación, alcanzando un máximo de 95 % de degradación de fenol tras 2 h de irradiación con luz solar simulada utilizando PdTi(R). Este fotocatalizador presenta potencialidad para continuar el estudio con contaminantes emergentes, como fármacos que presenten anillos fenólicos en su estructura química.

**Agradecimientos:** Este trabajo ha sido financiado por los proyectos PIP 0329 y ref. RTI2018-099224-B-I00 AEI/FEDER.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DEL ÁCIDO CÍTRICO EN LA SÍNTESIS DE PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS UTILIZADOS COMO FILTROS DE PARTÍCULAS DÍESEL

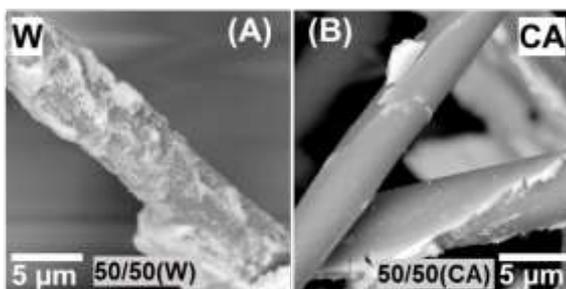
Sacco, Nicolás; Banús Ezequiel; Bortolozzi Juan Pablo.

Santiago del Estero 2829, 3° Piso, 3000 Santa Fe, Argentina.  
nsacco@fiq.unl.edu.ar

**Introducción.** La exposición a largo plazo al material particulado (MP) está asociada con una amplia gama de enfermedades [1]. Por su parte, los Filtros de Partículas Diésel (FPD) representan una tecnología eficiente de reducción de MP, para cumplir con los límites fijados por las normas correspondientes [2]. En trabajos previos se estudió el desempeño de papeles cerámicos catalíticos (PCCs), preparados por el método de spray húmedo, como filtros de MP diésel generado en un banco de pruebas [3]. En este trabajo se evalúa el desempeño de PCCs basados en mezclas de Mn-Ce tanto en la filtración como en la combustión del MP, en escalas Laboratorio (L) y Banco de pruebas (B). Asimismo, se investiga el efecto del ácido cítrico en la preparación de los PCCs.

**Resultados.** Mediante microscopía electrónica de barrido se observó que el uso de ácido cítrico (CA) durante la preparación de PCCs favorece notablemente la distribución de las fases activas sobre las fibras cerámicas, si se compara con la impregnación de los precursores en presencia de agua (W). Esto afecta directamente la actividad catalítica permitiendo en el primer caso un mayor número de puntos de contacto hollín-catalizador. Asimismo, se refleja en los valores de temperaturas de máxima velocidad de combustión de hollín de laboratorio (T<sub>m</sub>) (Tabla).

Mn/Ce	Ste	T <sub>m</sub> L (°C)	T <sub>m</sub> B (°C)
25/75	W	430	-
	CA	430	436
50/50	W	437	-
	CA	392	430
	W	444	-
75/25	CA	409	445



Los valores de opacidad de 0,14 1/m obtenidos con un analizador de gases mediante un método estandarizado, permiten demostrar la eficiencia de estas estructuras como filtro de partículas, si se comparan con valores establecidos por las regulaciones (0,5 1/m para EURO V).

**Conclusiones.** El ácido cítrico cumple la función de agente dispersante en la etapa de preparación mejorando la distribución del catalizador y el desempeño catalítico.

#### Referencias

- 1) Teixeira, A.C.R. et al., Atmos. Environ., 2020, vol. 241, p. 117814.
- 2) Zhang, Bin, et al., Appl. Therm. Eng. 121 (2017) 838-852.
- 3) Sacco, Nicolás, et al., Emis. Control Sci. Technol. 6.4 (2020) 450-461.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MAGNITUD DEL DAÑO POR RADIACIÓN EN SAMs DE DODECANOTIOL SOBRE Au

Aagaard Natalia Desiré<sup>1,2</sup>, Azcárate Julio Cesar<sup>1</sup>, Eugenia Zelaya<sup>1</sup> y Fonticelli Mariano Hernan<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Centro Atómico Bariloche (CAB). <sup>2</sup>Alumna doctoral de la Universidad Nacional de la Plata. <sup>3</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA).  
[natalia.aagaard@cab.cnea.gov.ar](mailto:natalia.aagaard@cab.cnea.gov.ar)

La caracterización avanzada de nanomateriales implica la irradiación de los mismos con dosis de radiación ionizante. Durante este proceso se pueden generar cambios químicos y/o estructurales que alteran a dicho material. En el caso de las monocapas autoensambladas (SAMs) sobre metales se observa: daño de la interfase metal-SAM, pérdida de material por desorción de moléculas enteras y/o fragmentos de las mismas, deshidrogenación parcial, pérdida de orden conformacional, y entrecruzamiento de cadenas alquílicas que dificultan la pérdida de material hasta alcanzar un punto de saturación en el cual el daño deja de evolucionar (1). En este sentido, a partir de estudios de la evolución de las especies químicas mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS), se han reportado cálculos de secciones eficaces asociadas a procesos de descomposición y reordenamiento de las SAMs (2). Las mismas se obtienen del ajuste, mediante una función de saturación, de parámetros que evolucionan con la dosis de irradiación (intensidad de una señal, ancho de pico, ángulo de contacto). Una de las limitaciones de este cálculo está asociada con la dificultad de conocer inequívocamente la dosis causante del daño. El daño es causado por electrones secundarios (de baja energía, < 20 eV), por rayos X o electrones de alta energía, siendo su dosis difícil de cuantificar. En este trabajo analizamos el daño inducido por irradiación con electrones de 600 eV en SAMs de dodecanotiol sobre monocristales de Au(111) y Au(100), y proponemos una forma de cuantificarlo en términos de la tasa de variación de las señales que denominamos “Magnitud del Daño ( $\eta$ )”:

$$\eta = 1 - \frac{N_D}{N_0}$$

Donde  $N_D$  y  $N_0$  se corresponden con el número de átomos (o señal particular) luego de irradiar con una dosis D y en la SAM antes de ser irradiada. Estos fueron calculados a partir de un modelo de desorción que considera la variación de espesor por reordenamiento y pérdida de material, y los cambios de la atenuación de las señales a lo largo de la irradiación. A diferencia de las secciones eficaces, la magnitud propuesta es independiente de la dosis de irradiación. Asimismo, la comparación de  $\eta$  para C y S permite observar que las moléculas se desorben mayoritariamente enteras.

#### Referencias

- 1) Zharnikov, M.. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1 (13), 3163–3171.
- 2) Schmid, M.. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123 (46), 28301–28309.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Estudio teórico-experimental de la isopropilación de m-cresol sobre HBEA

Acevedo, Mauro D.<sup>1</sup>; Okulik, Nora B.<sup>1</sup> y Padró, Cristina L.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional del Chaco Austral, Comandante Fernández 755, CP 3700, Pcia. Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina.

<sup>2</sup> Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC)/INCAPE, (UNL-CONICET), Predio CCT Conicet, Paraje El Pozo, CP 3000, Santa Fe, Argentina.  
macevedo@uncaus.edu.ar

La isopropilación de m-cresol produce principalmente timol, un compuesto efectivo como antioxidante y como antiséptico [1,2]. En este trabajo se estudió la reacción de m-cresol con alcohol isopropílico (IPA) en fase gas y los resultados se complementaron con un análisis teórico para explicar la relativa ocurrencia de las especies formadas, poniendo énfasis en la distribución de los productos. Como catalizador se utilizó la zeolita HBEA, que posee tanto sitios ácidos de Lewis como de Brønsted y, en consecuencia, favorece la C-alkilación. Experimentalmente se encontró que aún a bajas conversiones (< 10%) y en todo el rango de conversiones estudiado se detectan sólo productos de C-alkilación: 2-isopropil-5-metilfenol (2I5MF, timol), 3-isopropil-5-metilfenol (3I5MF), 4-isopropil-5-metilfenol (4I5MF) y una baja proporción de productos dialquilados (2,4-diisopropil-5-metilfenol, 24DI5MF). Asimismo, la escasa proporción de productos de dialquilación (24DIMF) se atribuye a las restricciones geométricas del catalizador ya que el tamaño de poros de HBEA inhibe el segundo paso de la reacción de isopropilación.

La distribución de productos es la esperada si se tiene en cuenta que tanto el OH como el grupo CH<sub>3</sub> son fuertes orientadores orto/para. La alta selectividad observada hacia timol puede atribuirse a la quimisorción de m-cresol sobre los OH de los sitios de Brønsted del catalizador, favoreciendo el ataque en la posición orto ya que el grupo CH<sub>3</sub> constituye un impedimento estérico.

Los cálculos teóricos, realizados a nivel M062X/6-311+g(d,p) muestran una tendencia cinética a la formación de 2I5MF y 4I5MF que está en línea con la estabilidad estructural de estos compuestos ya que entre los tres los isómeros, 2I5MF y 3I5MF poseen la más baja energía y la mayor energía del isómero 4I5MF explicaría la menor proporción obtenida en todo el rango de conversiones.

#### Referencias

- 1) E.L. Krause, W. Ternes, *Food Res. Technol.*, **1999**, 209, 140.
- 2) N.V. Yanishlieva, E.M. Marinova, M.H. Gordon, V.G. Raneva, *Food Chem.*, **1999**, 64, 59.

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021

 INFLUENCIA DE LA LONGITUD DE LA CADENA DEL ALCOHOL EN LA  
ESTERIFICACIÓN EN FASE LÍQUIDA DE ÁCIDO CÍTRICO

Acuña, Yanina<sup>1</sup>, Campos, Oriana<sup>1</sup>, Bedogni, Gabriel<sup>1</sup>, Padró, Cristina<sup>2</sup>, Okulik, Nora<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Laboratorio de Procesos Químicos, Universidad Nacional del Chaco Austral, CP 3700, Presidencia Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina. E-mail: yaninaac@uncaus.edu.ar  
<sup>2</sup>Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC)/INCAPE, (UNL-CONICET), Predio CCT Conicet, Paraje El Pozo, CP 3000, Santa Fe, Argentina.

Las moléculas “plataforma” derivadas de la biomasa son bloques de construcción potencialmente útiles para la síntesis química. El ácido cítrico (AC), que pertenece a la familia de bloques de construcción C4, se puede esterificar con etanol y butanol para producir trietilcitrato y tributilcitrato, los cuales se usan como plastificantes no tóxicos. La esterificación del AC involucra tres pasos (Figura 1). La primera reacción es muy rápida dando un monoéster. En una segunda etapa el monoéster formado reacciona para dar un diéster, que a su vez lo hace para dar el producto trisustituido.

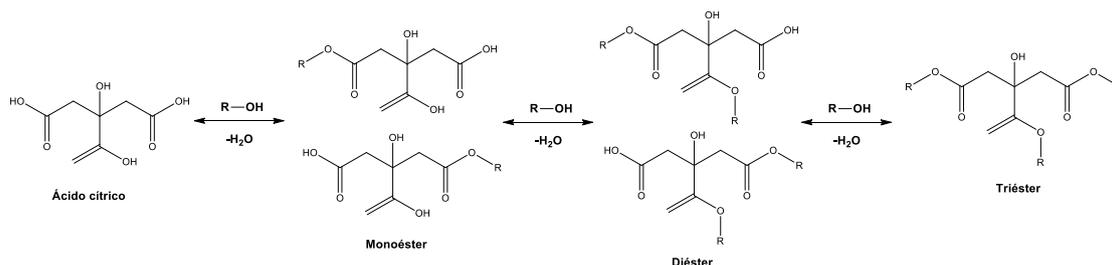


Figura 1: Esquema de reacción de la esterificación del ácido cítrico.

Se pretende investigar la influencia de la longitud de la cadena del alcohol en la esterificación del ácido cítrico. Con este fin, se llevaron a cabo reacciones de ácido cítrico con etanol y butanol catalizadas por Amberlyst 36 en un reactor discontinuo y en condiciones operativas óptimas. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo gaseoso y, a partir de dichos datos, se calculó la conversión de AC y las selectividades hacia los diferentes productos. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Se observó que las conversiones disminuyeron con el aumento en el número de carbonos en la cadena. Además, para un tiempo de reacción de 4 h, cuando el alcohol fue etanol el orden de selectividad fue trietilcitrato > dietilcitrato > monoetilcitrato; mientras que cuando el AC reaccionó con butanol el orden fue monobutilcitrato > dibutilcitrato > tributilcitrato. La velocidad de reacción disminuye con el aumento de la longitud de la cadena del alcohol, lo que se podría atribuir a la polaridad y los efectos estéricos (1).

Tabla 1: Actividades y selectividades en las esterificaciones con etanol y butanol.

Parámetro	Alcohol	
	Etanol <sup>a</sup>	Butanol <sup>b</sup>
X <sub>AC</sub> (%)	96,7	67,0
S <sub>monoéster</sub> (%)	0,0	63,6
S <sub>diéster</sub> (%)	6,1	33,5
S <sub>triestér</sub> (%)	93,9	5,4

<sup>a</sup> T = 120 °C, RM = 1:40 AC/Et, C<sub>cat</sub> = 2 %.

<sup>b</sup> T = 100 °C, RM = 1:20 AC/But, C<sub>cat</sub> = 1 %.

### Referencias

- 1) Pappu, V., Kanyi, V., Santhanakrishnan, A., Lira, C., Miller, D., Bioresource Technology, **2013**, 130 793-797.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Adsorción de CO<sub>2</sub> en materiales carbonosos obtenidos mediante síntesis química

Albesa, Alberto G.

INIFTA (Depto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, CONICET)  
Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (B1904DPI), La Plata, RA  
albesa@inifta.unlp.edu.ar

#### Introducción

En este trabajo examinamos, utilizando simulaciones de Monte Carlo, las capacidades de adsorción y los calores isostéricos de adsorción de nuevos materiales que han sido sintetizados en el laboratorio y que tienen una estructura cristalina: Nanoconos de Carbono, Macroциclos no planares, Nanografenos y y hélices de rilenos de tres palas con red tridimensional.

#### Resultados

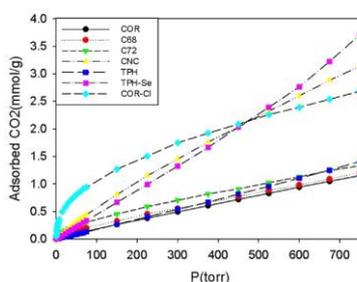


Fig 1 Resultados simulados por GCMC de la adsorción de CO<sub>2</sub> en materiales carbonosos altamente cristalinos

La Figura 1 muestra la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K. La capacidad volumétrica de adsorción de CO<sub>2</sub> de las nanoestructuras a 1 atm y 273 K disminuyó en el orden de TPH-Se > CNC > COR-Cl > TPH > C72 > C68 > COR. Para explicar este orden tenemos en cuenta la superficie específica, que explicaría en términos generales la tendencia. Sin embargo, la adsorción de CO<sub>2</sub> en COR-Cl es mucho mayor de lo que se puede atribuir solo a este factor. A partir de los resultados obtenidos por el análisis de PSD, se encuentra que los poros más pequeños se encuentran en el sustrato C72, el sustrato con mayor volumen de microporos es COR-Cl y que tanto TPH como TPH-Se prácticamente no tienen ultramicroporos. Esta distribución de tamaño explica en gran medida la forma de la isoterma de adsorción, ya que se puede observar que a bajas presiones el CO<sub>2</sub> se adsorbe principalmente en los pequeños poros que el COR-Cl posee, generando una curva tipo I, según la nomenclatura utilizada por IUPAC

#### Conclusiones

En el presente trabajo hemos estudiado la adsorción de CO<sub>2</sub> sobre materiales orgánicos cristalino. Estos materiales podrían tener ventajas cuando se utilizan como adsorbentes para la recuperación de CO<sub>2</sub>. También es importante señalar que el calor isostérico de adsorción de estos nuevos materiales es considerablemente menos que eso en los carbones activados, lo que permitiría un uso más eficiente.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE CATALIZADORES Cu/SiO<sub>2</sub> PARA REACCIÓN CUPRO-FENTON

Alvarez Zurbano Esteban, Amaya María Gabriela y Barbero Bibiana Patricia

INTEQUI (UNSL-CONICET), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia (UNSL), Almirante Brown 1455, C.P. 5700, San Luis.  
ezurbano90@gmail.com

**Introducción:** Tradicionalmente, la reacción Fenton se lleva a cabo con catalizadores basados en Fe. Sin embargo, en los últimos años ha surgido la alternativa del uso de catalizadores de Cu, dando lugar a la denominada reacción cupro-Fenton [1,2]. Al usar catalizadores sólidos (reacción heterogénea), el mayor desafío es lograr un catalizador activo y estable. Con estas premisas, se prepararon catalizadores de Cu soportados sobre SiO<sub>2</sub> mediante adsorción catiónica empleando soluciones de nitrato de cobre (0.25M, 1M y 2M) y haciendo impregnaciones sucesivas con la solución 1M. Los catalizadores se caracterizaron usando FAAS, DRX, FTIR, S<sub>BET</sub> y RTP, y el comportamiento catalítico se evaluó en la degradación de fenol con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Resultados:** Los DRX (Fig. 1) indican que la sílice soporte es amorfa y, después de calcinar los catalizadores a 500°C, el cobre forma CuO, cuya intensidad varía con la concentración de la solución impregnante y el número de impregnaciones. El contenido de cobre determinado por FAAS (Tabla 1) y el consumo de hidrógeno en RTP acuerdan con la intensidad de las señales de DRX. El mayor grado de conversión de fenol se obtuvo con Cu/SiO<sub>2</sub>-1Mx2 (35% a los 240 min, T<sub>amb</sub>). Después de 4 h de reacción, menos de 1 ppm de Cu en solución fue detectada para todos los catalizadores, indicando una estabilidad muy aceptable (límite admisible en efluentes en la legislación argentina: 2 ppm).

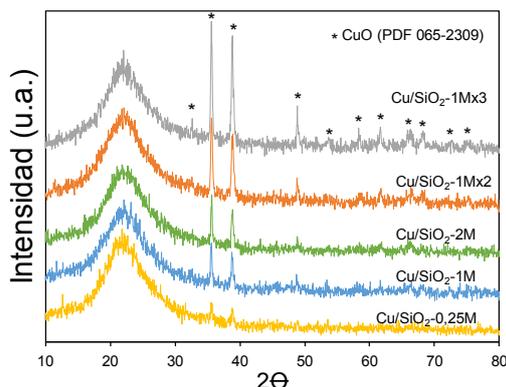


Tabla 1. Características de los catalizadores.

Catalizador	Cu (% p/p)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Cu lix. (ppm)
SiO <sub>2</sub> (soporte)	-	122	-
Cu/SiO <sub>2</sub> -0.25M	1,16	131	n.d.
Cu/SiO <sub>2</sub> -1M	3,84	147	0,25
Cu/SiO <sub>2</sub> -2M	3,94	148	0,31
Cu/SiO <sub>2</sub> -1Mx2	7,18	122	0,61
Cu/SiO <sub>2</sub> -1Mx3	11,18	111	0,71

Figura 1. DRX de los catalizadores.

**Conclusiones:** Los catalizadores Cu/SiO<sub>2</sub> son potenciales candidatos para reacciones cupro-Fenton aplicadas al tratamiento de aguas residuales.

#### Referencias

- 1) Castro, I. U. et al., *J. Hazard Mater.*, **2009**, 163, 809-815.
- 2) Dos Santos, P. et al., *J. Molec. Catal. A*, **2016**, 424, 194-202.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE INTERCAMBIO DE LIGANDOS EN SUPERFICIES Ag (111)

Aparicio Francisca<sup>1</sup>, Daza Millone Antonieta<sup>1</sup>, Benítez Guillermo<sup>1</sup>, Grumelli Doris<sup>1</sup> y Vela María Elena<sup>1</sup>.

INIFTA, CONICET-UNLP Calle 64 y Diag. 113 s/n La Plata, Argentina  
faparicio@inifta.unlp.edu.ar

Las nanopartículas de plata (AgNPs) reciben cada vez mayor atención por sus posibilidades de aplicación no sólo en el campo biomédico sino también en tecnología de sensores ópticos, entre otras. Una de las rutas sintéticas más ampliamente estudiada sigue la estrategia de intercambio de ligandos para poder acceder a una amplia gama de funcionalidades superficiales y, por lo tanto, de diferentes aplicaciones. Para la obtención de nanopartículas de oro (AuNPs) esta ruta puede considerarse como un *procedimiento standard*<sup>1</sup> que da lugar a nanomateriales de los que se conocen con gran detalle tanto las especies químicas presentes en la interfaz metal/molécula como la dinámica de formación de las monocapas autoensambladas. Y aunque se han extrapolado estos resultados a AgNPs<sup>2</sup>, existen evidencias de importantes diferencias entre estos ambos sistemas<sup>3</sup>.

Considerando que es de gran relevancia mejorar la comprensión que tenemos de la química superficial de estos materiales, proponemos un estudio minucioso en la síntesis y post modificación de AgNPs.

Atendiendo a estas complejidades presentaremos en este trabajo estudios preliminares de la caracterización fisicoquímica detallada, tanto en superficies de Ag monocristalina (111) como en AgNPs, durante la adsorción de citrato (CIT) y su posterior intercambio con ácido mercaptobenzoico (MBA), de modo de determinar el grado de recubrimiento y poder identificar las especies presentes y su organización. Las superficies de Ag (111) fueron preparadas en condiciones de ultra alto vacío (UHV), realizando su modificación con CIT (o posteriormente el intercambio con MBA) en atmósfera controlada de Ar, evitando el contacto de la muestra con la atmósfera. De esta manera las muestras fueron adecuadamente transferidas (en UHV) para ser caracterizadas químicamente mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Este método permite analizar las contribuciones de Carbono y Oxígeno provenientes exclusivamente de las muestras sin ser expuestas al aire, debido a las características del sistema de transferencia. Asimismo, las muestras de Ag(111)/CIT y Ag(111)/MBA fueron caracterizadas electroquímicamente, evaluando cambios en la región de doble capa eléctrica y de electrodesorción de MBA. Simultáneamente se realizaron estudios de preparación de AgNPs empleado CIT como agente estabilizante y se estudió también el intercambio de CIT por MBA mediante espectroscopía UV-visible, dispersión dinámica de luz (DLS), microscopía de transmisión electrónica (TEM), XPS y electroquímica.

#### Referencias

- 1) Hühn, J., Chem. Mater. **2017**, 29, 399-461
- 2) Park, J. W., J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136, 1907-1921
- 3) Maya-Girón, J. V., Environ. Sci.: Nano, **2016**, 3, 462-472



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOARCILLAS SINTÉTICAS PARA SER EMPLEADAS EN LA VALORIZACIÓN DE GLICEROL A CARBONATO DE GLICERILO

Argüello Dalma S.<sup>1</sup>, Bálsamo Nancy F.<sup>1</sup>, Eimer Griselda A.<sup>1</sup>, Crivello Mónica E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Tecnología Química, CONICET, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, CP 5016ZAA, Córdoba, Argentina  
darguello@frc.utn.edu.ar

El biodiesel, como una posible alternativa a los combustibles fósiles, genera un 10% en peso de glicerol (Gly) como subproducto inevitable, que debe valorizarse para mejorar la competitividad económica del biodiésel [1]. Por lo tanto, es deseable encontrar nuevas aplicaciones del Gly como materia prima de bajo costo para productos de valor agregado. El carbonato de glicerilo (CG) es un nuevo derivado de glicerol debido a su baja toxicidad, presión de vapor e inflamabilidad, y estructura con grupo bifuncional. CG se ha utilizado para la fabricación de biolubricantes, cosméticos, recubrimientos, glicidol, poliésteres, policarbonatos y poliuretanos. Teniendo en cuenta la fácil operación del proceso de producción, la transesterificación entre glicerol y etilencarbonato, se considera un método prospectivo para la síntesis de CG [1]. Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son un tipo de nanoarcillas aniónicas de estructura laminar. Se los denomina hidrotalcita cuando su composición es solo Mg y Al y su fórmula general es:  $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} mH_2O]^x$ . La incorporación de un tercer metal en la estructura de los HDL permite modificar su comportamiento catalítico tanto en la actividad como en la selectividad. La calcinación a alta temperatura de compuestos tipo hidrotalcita da lugar a los óxidos metálicos mixtos (OMM) con gran superficie específica, alta dispersión de los cationes, estabilidad térmica y propiedades básicas que permiten un incremento del rendimiento catalítico. Se investigó la influencia de distintos contenidos de un metal de transición (cobre) en las propiedades fisicoquímicas y el rendimiento catalítico de los OMM provenientes de los HDL [2]. Además, se buscó optimizar los parámetros de reacción y correlacionarlos con el rendimiento del CG. Los HDL de CuMgAl se prepararon por el método de coprecipitación con una relación catiónica de  $Mg^{2+}: Al^{3+}$  de 3:1, distinto contenido de Cu (% de moles de  $Cu^{2+}$  de 15%, 20% y 25% con respecto a los moles de  $(Mg^{2+} + Cu^{2+})$ ) y se calcinaron a 450 °C por 9 horas, para obtener los OMM correspondientes. Los materiales se caracterizaron por DRX, sorción de  $N_2$ , MP-AES, espectroscopía UV-vis, TG, DTP- $CO_2$ , SEM-EDS, XPS, etc. En la evaluación catalítica todos los materiales mostraron conversiones de Gly mayores a 80% y se vislumbró una buena correlación de la densidad de sitios básicos con la actividad catalítica hacia carbonato de glicerilo del OMM- $Cu_{25}MgAl$  a los 90 min y a una temperatura de reacción de 70°C con un rendimiento relativo máximo de 88,4%.

#### Referencias

- 1) Climent, M. J., Corma, A. y otros, *J. Catal.*, **2010**, 269(1), 140–149.
- 2) Manikandan, M., Marimuthu, P. y otros, *Mol. Catal.*, **2018**, 460, 53–62.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MODIFICACIÓN DE LA SÍNTESIS RÁPIDA DE HIDROXIAPATITA CELULOSA PARA INCREMENTAR SUS PROPIEDADES ADSORBENTES

<sup>1</sup>Barberá, Mónica y <sup>2</sup>Bonini, Norberto A.

Universidad Nacional de Salta - Facultad de Ingeniería (4400)

[1monicabarberl@ing.unsa.edu.ar](mailto:1monicabarberl@ing.unsa.edu.ar)

Universidad Nacional de Salta –Facultad de Ciencias Exactas (4400)

[2bonini@exa.unsa.edu.ar](mailto:2bonini@exa.unsa.edu.ar)

#### Introducción

La síntesis aplicada inicialmente comprende la mezcla de una solución alcalina (NaOH) de celulosa de calidad farmacéutica, enfriada y agitada con los precursores en estado sólido de calcio y fosfato ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). La función de la celulosa en este material es evitar la aglomeración de las partículas, ejerciendo la función de dispersante y favorece la formación de partículas de tamaño manométrico y elevada superficie con el objetivo de preparar un adsorbente efectivo de  $\text{AsO}_4^{3-}$ . La mezcla es tratada térmicamente en un horno microonda por pocos minutos a  $90^\circ\text{C}$ . Así se obtenía un sólido en forma rápida y a relativamente baja temperatura. Las técnicas de FTIR, Raman y XRD permitieron caracterizar la fase hidroxiapatítica y celulósica. El producto de esta preparación es un sólido amorfo con características adsorbentes escasas (superficie específica  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Las modificaciones de la técnica anterior consistieron en reemplazar la agitación breve de los reactivos por la sonicación de la mezcla durante 30 minutos y en lugar de combinar los precursores de calcio y fosfato en forma sólida con la celulosa alcalina, se utilizó soluciones acuosas de estos. El objetivo de estos cambios era obtener un material sólido de pequeño tamaño de partícula –del orden de los nanómetros- pero homogéneo y con mayor superficie específica que permita mejorar su capacidad adsorbente de aniones, como  $\text{AsO}_4^{3-}$  presente en el agua para consumo humano, aplicando técnicas en batch. El tratamiento térmico no se modificó, ni la separación por centrifugación del precipitado pero se verificó el ajuste de pH del sólido a 8.00, mediante lavados intensivos con solución etanol- agua (1:1).

#### Resultados

El producto obtenido fue caracterizado por espectroscopia FTIR y Raman y se reconocieron las bandas características de los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y celulosa. Las fases hidroxiapatíticas y celulósicas fueron caracterizadas por difracción (XRD), cuyos picos anchos indican la baja cristalinidad del sólido y el menor tamaño de partícula ( $17,91 \text{ nm}$  calculado con la fórmula de Scherrer). Se midió la superficie específica con el método BET y ésta se incrementó considerablemente ( $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

#### Conclusiones

El incremento considerable de la superficie se interpreta como resultado de la aplicación de la sonicación para la mezcla de los reactivos y la intensificación de los lavados del material. El  $\text{pH}=8$  contribuiría a minimizar la competencia del ion  $\text{OH}^-$  por los sitios activos de adsorción del material y propiciar el uso eficiente del sólido para adsorbente

#### Referencias

- 1) Mahamudur islam et al, J. Hazard. Mater., India, **2011**, 189, 755–763.
- 2) Anna S'lo'sarczyk et al, J. Mol. Struct., Poland, **2004**, 744–747, 657–661



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EVALUACION CATALITICA DE SÓLIDOS ÁCIDOS FUNCIONALIZADOS CON HPA PARA LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO SUCCÍNICO

Bedogni, Gabriel<sup>1</sup>, Sosa, Noelia<sup>1</sup>, Padró, Cristina<sup>2</sup> y Okulik, Nora<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Procesos Químicos, Universidad Nacional del Chaco Austral, Comandante Fernández 755, CP3700, Pcia. Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina

<sup>2</sup>Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC)/INCAPE, (UNL-CONICET), Predio CCT Conicet, Paraje El Pozo, CP 3000, Santa Fe, Argentina.

gabriel@uncaus.edu.ar

Los succinatos son precursores de muchos productos petroquímicos y se pueden utilizar como monómeros para una amplia gama de polímeros. El objetivo de esta investigación fue sintetizar catalizadores sólidos ácidos para emplearlos en la esterificación del ácido succínico (AS) con butanol (Bu), y estudiar cuál de ellos es el más conveniente, analizando su actividad y selectividad hacia los derivados monobutilsuccinato (MBS) y dibutilsuccinato (DBS). Los catalizadores empleados fueron: Amberlyst 36 (A36), ácido tungstofosfórico (HPA) soportado en carbón activado (HPA/CA), HPA soportado en sílice (HPA/SiO<sub>2</sub>) y una sal de cesica de HPA (HPA/Cs). La acidez (Tabla 1) determinada en los sólidos muestra que la resina comercial A36 posee el valor más elevado, mientras que de los sólidos sintetizados en el laboratorio HPA/CA es el más ácido, seguido por HPA/SiO<sub>2</sub> y finalmente HPA/Cs. Las experiencias se desarrollaron en un reactor discontinuo con control de temperatura y agitación en atmósfera de nitrógeno.

La actividad de los diferentes catalizadores (evaluada mediante la conversión de AS a 100°C y 240 minutos de reacción) no correlaciona con el número total de sitios ácidos. Tanto A36 como HPA/SiO<sub>2</sub> mostraron una elevada conversión (88%) mientras que cuando se empleó CA como soporte la conversión es menor (78%) y aún menor con HPA/Cs (22%). También se observó que una elevada conversión no se corresponde con una elevada selectividad hacia DBS. La mayor selectividad a DBS se obtuvo con A36 (> 50%) mientras que con los sólidos preparados prevalece la selectividad hacia MBS (> 80%). Los rendimientos hacia DBS calculados por cada sitio ácido ( $R_{DBS}/NTSA$ ) muestran que, si bien HPA/Cs es el menos ácido de los sólidos preparados, el rendimiento hacia DBS por cada mmol H<sup>+</sup> de catalizador es el más elevado, incluso superior a la resina comercial. La influencia de la temperatura en la reacción se evaluó a 80°, 100° y 120°C; los resultados permiten concluir que la reacción presenta una notable sensibilidad al aumento de la misma, elevando la velocidad de reacción la cual se refleja en el incremento de conversión de AS.

**Tabla 1:** Características de los catalizadores usados

Catalizador	NTSA (mmol H <sup>+</sup> /g <sub>cat</sub> ) <sup>†</sup>	Dp (Å)
Amberlyst 36	3.30	249
HPA/SiO <sub>2</sub>	2.02	230 <sup>‡</sup>
HPA/CA	2.36	44 <sup>‡</sup>
HPA/Cs	0.11	--
HPA	1.93	--

<sup>†</sup> Número total de sitios ácidos (titulación potenciométrica).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ACTIVIDAD DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS CO-IMPREGNADOS PdNi/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ DURANTE LA HIDROGENACIÓN DE ESTIRENO

Betti, Carolina P.<sup>1</sup>, Badano, Juan M.<sup>1</sup>, Lederhos, Cecilia R.<sup>1</sup>, Córdoba Arroyo, Misael<sup>1</sup>, Martínez Bovier, Luciana<sup>1</sup>, Vera, Carlos R.<sup>1,2</sup>, Quiroga, Mónica E.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> INCAPE (FIQ-UNL, CONICET), Santa Fe, Argentina.

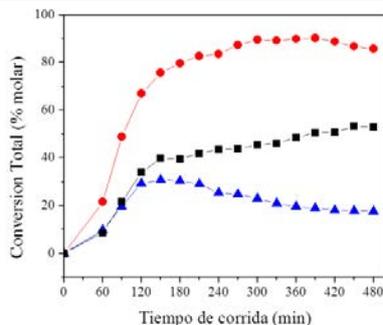
<sup>2</sup> Facultad de Ingeniería Química, Santa Fe, Argentina.

cbetti@fiq.unl.edu.ar

**Introducción** La gasolina de pirólisis (PyGas) es un subproducto inestable, obtenido de diferentes procesos petroquímicos, como ser la producción de olefinas de alto valor (etileno y propileno), que se estabiliza con una primera etapa de hidrogenación. Se considera la hidrogenación de estireno a etilbenceno reacción test por ser el estireno el compuesto menos reactivo a ser hidrogenado. En este trabajo se evaluó la actividad catalítica y selectividad de dos catalizadores bimetálicos Pd-Ni coimpregnados soportados sobre  $\gamma$ -alúmina y se compararon con las de un catalizador de Pd monometálico comercial (AXENS LD265). Los catalizadores preparados en laboratorio tenían diferentes contenidos de metal y relaciones atómicas Pd:Ni (1:1 y 1:7). Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor continuo trickle bed de lecho fijo. **Resultados y Conclusiones** Los catalizadores fueron caracterizados por XPS (Tabla 1). Los resultados indicaron la presencia de diferentes especies metálicas: Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>δ+</sup>, Ni<sup>0</sup> y NiO, responsables de las diferencias de actividad de los catalizadores.

**Table 1.** Valores de BE. Relaciones atómicas superficiales Cl/Al y Pd/Al.

Catalizador	Pd 3d <sub>5/2</sub> BE (eV)			Ni 2p <sub>3/2</sub> BE (eV)		Relaciones	
	Pd <sup>0</sup>	Pd <sup>δ+</sup>	Pd <sup>n+</sup>	Ni <sup>0</sup>	NiO	Cl/Al	Pd/Al
Pd:Ni(1:7)	-	335.9 (100%)	-	853.0 (59%)	856.0 (41%)	0.213	0.035
PdNi(1:1)	335.0 (39%)	-	336.8 (61%)	-	856.2 (100%)	0.022	0.001



**Figura 1.** Resultados de Actividad Catalítica

Se observó que los catalizadores bimetálicos eran activos para la reacción. La selectividad a etilbenceno fue del 100 %. El catalizador comercial LD265 tuvo un nivel de actividad intermedio: PdNi(1:1) >> LD265 > PdNi(1:7). La mayor actividad de PdNi(1:1) estaría asociada a la presencia de Pd<sup>0</sup>, que favorece la adsorción disociativa del H<sub>2</sub>.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE PROPIEDADES SUPERFICIALES DE CuGaO<sub>2</sub>

Bosco Marta<sup>1</sup>, Murgida Gustavo E.<sup>2</sup>, Fornero Esteban<sup>1</sup>, Calaza Florencia<sup>1</sup>, Hernández Garrido Juan<sup>3</sup>, Ganduglia-Pirovano M. Verónica<sup>4</sup> y Bonivardi Adrian<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> INTEC (UNL, CONICET), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina. <sup>2</sup> CONICET-CNEA, San Martín, Buenos Aires, Argentina. <sup>3</sup> Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, 11510 Puerto Real, Cádiz, Spain. <sup>4</sup> ICP (CSIC), c/Marie Curie 2, 28049, Madrid, Spain. mbosco@santafe-conicet.gov.ar

**Introducción.** Existe consenso acerca del rol preponderante del Cu<sup>+</sup> en una diversidad de reacciones catalíticas heterogéneas (e.g., síntesis de metanol [1], oxidación de HCl [2] y oxidación de CO [3], entre otras), catión difícil de estabilizar en la superficie. Una excepción promisorio para estabilizar Cu<sup>+</sup> podría brindarla la familia de las delafositas (de fórmula general A<sup>+</sup>B<sup>3+</sup>O<sub>2</sub>, A= Cu), escasamente estudiada en catálisis heterogénea. Inspirados en la notoria estabilidad lograda por algunos de nosotros en catalizadores de Cu/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> para la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub> [1], en este trabajo se presentan los resultados de la síntesis, caracterización detallada (mediante HRTEM, XRD, XPS y FTIR) de delafosita cuprosa de galio (CuGaO<sub>2</sub>) y su reactividad en la oxidación de CO. Además, se modeló por DFT la adsorción de CO sobre la superficie CuGaO<sub>2</sub>(110) mediante las aproximaciones GGA+U y HSE.

**Resultados.** XRD de CuGaO<sub>2</sub> preparada por síntesis hidrotérmica con microondas, reveló sólo la fase cristalina romboédrica propia de delafosita, sin observarse cambios de fase luego de tratamientos de oxidación (20 %O<sub>2</sub>/Ar, 573 K) o reducción (H<sub>2</sub>, 553 K). XPS confirmó la prevalencia de Cu<sup>+</sup> en la superficie. El análisis estructural y composicional por HAADF-STEM y EDS-STEM de CuGaO<sub>2</sub> mostró la formación de nanoplacas hexagonales porosas con una distribución de Cu, Ga y O homogénea propia de la estructura cristalina de delafosita. Mientras que las caras de dichas nanoplacas expusieron sólo cationes Ga<sup>3+</sup>, los bordes fueron típicos de CuGaO<sub>2</sub>(110), dejando expuestos Cu<sup>+</sup> y Ga<sup>3+</sup>. La adsorción de CO sobre CuGaO<sub>2</sub> seguida por FTIR a temperatura ambiente, indicó la presencia de dos bandas (2122 y 2112 cm<sup>-1</sup>) típicas de CO sobre sitios Cu<sup>+</sup>. Los cálculos DFT en CuGaO<sub>2</sub>(110) indicaron la presencia de diferentes posibilidades de absorción de CO tanto sobre Cu<sup>+</sup> como Ga<sup>3+</sup>. El análisis de estabilidad, distancias y órdenes de enlace y frecuencias de vibración correlacionados con los resultados experimentales de IR, sugieren que bajo nuestras condiciones experimentales prevalece la adsorción de dos estructuras de CO lineal sobre Cu<sup>+</sup>. Por último, CuGaO<sub>2</sub> fue más activa y estable frente a la oxidación de CO comparado con Cu/SiO<sub>2</sub> y Cu/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, empleados como catalizadores de referencia.

**Conclusiones.** CuGaO<sub>2</sub> es un material nanoestructurado promisorio para reacciones donde el Cu<sup>+</sup>, presente en toda la estructura, puede estabilizarse en la superficie.

#### Referencias

- 1) Sanguineti et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2015**, 504, 476-481.
- 2) Mondelli et al., *Chem. Comm.*, **2011**, 47, 7173-71-75.
- 3) Xu et al., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 15902-15909.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### AUMENTO EN LA EFICIENCIA DE CATALIZADORES DE NiO SOPORTADO PARA PRODUCCIÓN DE ETILENO MEDIANTE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE.

Brussino Paula, Mehring Erika L., Ulla María A., Bortolozzi Juan P.

INCAPE (UNL – CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.  
jpbortolozzi@fiq.unl.edu.ar

**Introducción.** El etileno es uno de los compuestos de mayor importancia en la industria química. Su producción actual genera un impacto ambiental negativo mayormente debido a las elevadas temperaturas que requiere [1]. Una alternativa más “ecológica” es la Deshidrogenación Oxidativa de Etano (DOE). El NiO soportado en alúmina es relativamente selectivo para esta reacción, pero se requiere un aumento en las conversiones y selectividades alcanzadas. Se propone utilizar 40 %p Ni depositado sobre soportes comerciales de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con contenidos de  $\text{SiO}_2$  variable: Ni40Si10Al, Ni40Si20Al, Ni40Si40Al y comparar con los soportes puros, Ni40Al100 y Ni40Si100.

**Resultados.** La conversión aumentó con el contenido de sílice en el soporte. Para Ni40Si100 ésta fue marcadamente alta mientras que para Ni40Al100 fue igual a la correspondiente a Ni40Si40Al.

Además, todos los catalizadores compuestos por los soportes mixtos (Ni40Si<sub>x</sub>Al) mostraron mayor selectividad que los de óxidos puros (Figura 1).

Se encontró que esta mejora en la conversión se debió a un debilitamiento leve de las interacciones entre el NiO y el soporte (Raman, XPS), por el aumento de sílice en éste último. Por otro lado, la selectividad elevada fue el producto de la distinta naturaleza de los soportes y de sus altas superficies específicas.

**Conclusiones.** Los soportes mixtos benefician marcadamente la selectividad sugiriendo una sinergia entre ambos óxidos puros así como también la existencia de una proporción óptima. Se verifica que resulta posible variar el nivel de conversión mediante la modificación de los mismos.

#### Referencias

[1] C.A. Gärtner, A.C. van Veen, J.A. Lercher, ChemCatChem 5 (2013) 3196–3217.

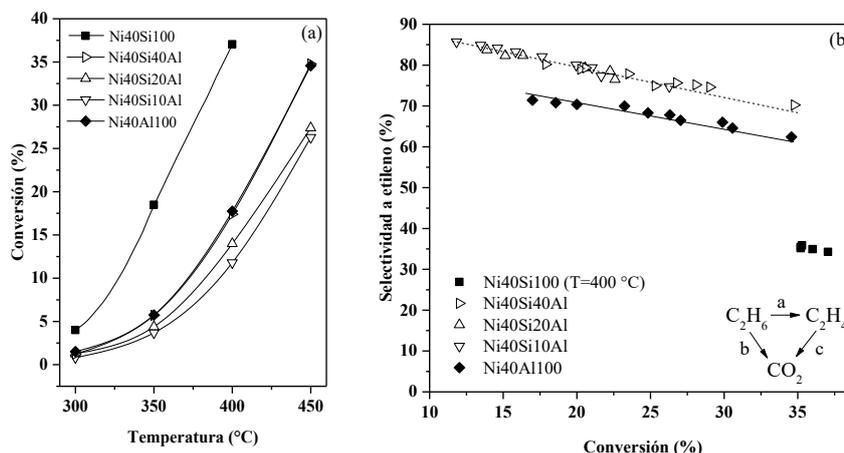


Figura 1. Conversión de etano en función de T, W/F= 0,6 g s/cm<sup>3</sup> (a). Selectividad a etileno vs. conversión de etano, T= 450 °C, W/F variable (b).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### IMPLEMENTACION DE UN HIDROCARBÓN MAGNÉTICO COMO MATERIAL EFICIENTE EN LA ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Burbano Patiño Aura Alejandra, Agotegaray Mariela, Lasalle Verónica y Horst María Fernanda

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

aura.burbano@uns.edu.ar

#### Introducción:

En los últimos años, los contaminantes emergentes se han convertido en un punto focal y el interés en su detección y remoción de fuentes hídricas representa actualmente un desafío para la comunidad científica. Si bien suelen encontrarse en concentraciones muy bajas, en el orden de los ppb y ppm, pueden repercutir gravemente no solo en la fauna y la flora acuática sino en la salud de los seres humanos. Dentro de estos contaminantes emergentes existe un grupo de naturaleza farmacéutica; los llamados AINES (Antiinflamatorios no esteroideos). Han surgido diversas maneras de eliminarlos de las fuentes hídricas siendo la adsorción la más eficiente, económica y práctica en términos de facilidad de operación. Dentro de los adsorbentes más destacables, los materiales carbonosos poseen un extenso recorrido recalando a los carbones activados. No obstante, sus condiciones de obtención son agresivas en lo que concierne a condiciones de temperatura y presión muy elevadas. Por consiguiente, han surgido nuevas tecnologías más amigables con el medio ambiente para la obtención de materiales a base de carbono como la Carbonización Hidrotermal (HTC). El objetivo de este trabajo es estudiar la capacidad de adsorción de un hidrocarbón magnético en la remoción de contaminantes farmacéuticos, empleando como modelo el AINE diclofenac.

#### Resultados:

La caracterización del material desde el punto de vista magnético indica que posee propiedades superparamagnéticas con valores de magnetización a saturación de 55 emu/g. Además, el material exhibe un área superficial BET de 55 m<sup>2</sup>/g y posee una potencial zeta negativo en el rango de pH 3-9 exponiendo grupos funcionales básicos (hidroxilos) y ácidos (carbonilos e hidroxilos) en su superficie. Los ensayos preliminares de adsorción se llevaron a cabo utilizando una solución de diclofenac 50 ppm, una relación 1:1 de adsorbato:adsorbente a diferentes tiempos de contacto: 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas y 3 horas en donde se obtuvieron porcentajes de remoción de 56%, 64% y 68% a la hora, dos horas y tres horas respectivamente.

#### Conclusiones:

Considerando que el hidrocarbón magnético se obtiene a partir de un residuo lignocelulósico y que puede emplearse para remover contaminantes de las fuentes hídricas, se vislumbra como una herramienta potencial para mitigar el impacto ambiental relacionado con la contaminación farmacéutica asociada al diclofenac.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### REMOCIÓN DE PARACETAMOL CON COMPOSITOS MAGNÉTICOS BASADOS EN CARBÓN VEGETAL

Bursztyn Fuentes Amalia Lara<sup>1</sup>, Scian Alberto Néstor<sup>1,2</sup> y Montes María Luciana<sup>1,3</sup>.

<sup>1</sup> CETMIC - Centro de recursos Minerales y Cerámica (CIC-CONICET La Plata) Con. Centenario y 506 M.B. Gonnet (1897), Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> Dpto. de Química. Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata. 1 y 47 La Plata (1900), Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup> IFLP - Instituto de Física La Plata (CONICET La Plata), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, diagonal 113 y 64, La Plata 1900, Argentina.

[bursztyn@cetmic.unlp.edu.ar](mailto:bursztyn@cetmic.unlp.edu.ar)

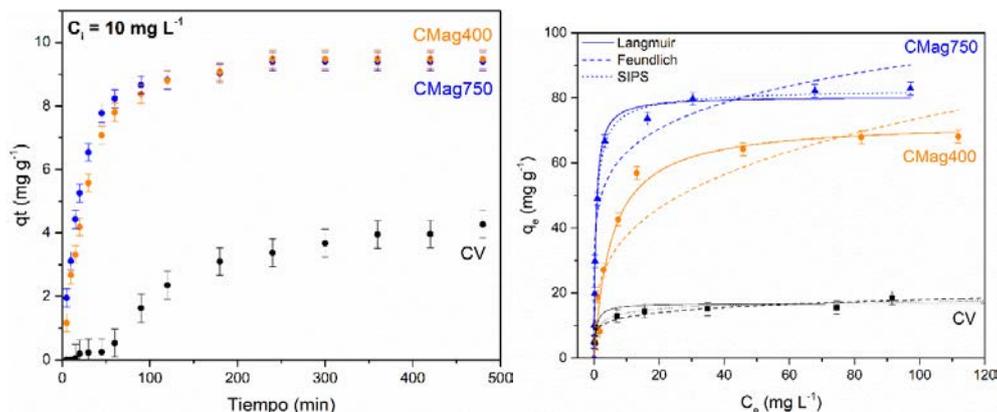
#### Introducción

El paracetamol es un contaminante emergente de interés ya que es un analgésico de venta libre que se consume ampliamente por gran parte de la población argentina. Por lo tanto, es necesario contar con materiales adsorbentes capaces de removerlo del agua.

Se realizó un estudio de la adsorción de paracetamol sobre compositos magnéticos sintetizados a base de carbón y tratados térmicamente a diferentes temperaturas: 400 y 750 °C (CMag400 y CMag750, respectivamente). Se evaluó la cinética de adsorción y se estudió el comportamiento termodinámico mediante isothermas de adsorción a las cuales se les ajustaron los modelos correspondientes.

#### Resultados y Conclusiones

Ambos materiales alcanzaron valores de remoción superiores al 95% en 4 horas, con tiempos medios de reacción similares (24 y 17 minutos para CMag400 y CMag750, respectivamente), lo que es una mejora respecto al carbón de partida que tardó 3 días en alcanzar el equilibrio. CMag750 tuvo mayor capacidad de adsorción que CMag400 (80 y 73 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente), y ambas fueron superiores a las del carbón prístino (CV).



**Figura 1.** Cinéticas (izquierda) e isothermas (derecha) de paracetamol para los compositos magnéticos derivados de carbón vegetal. Condiciones *batch*: relación sólido/líquido 1 g L<sup>-1</sup> y agitación constante a 20 °C.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CRECIMIENTO IN SITU DE PELÍCULAS CATALÍTICAS NANO-ESTRUCTURADAS DE ÓXIDOS DE COBRE Y CINC

Cabello Ana Paula<sup>1</sup>, Ulla María Alicia<sup>1</sup>, Zamaro Juan Manuel<sup>1\*</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ-UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina.

\*[zamaro@fiq.unl.edu.ar](mailto:zamaro@fiq.unl.edu.ar)

**Introducción:** La obtención de superficies catalíticas de óxidos nano-estructurados es de singular importancia en catálisis heterogénea, para el desarrollo de dispositivos con aplicación en diversos procesos. Los óxidos de cobre y cinc presentan actividad en numerosas reacciones de oxidación, como por ejemplo, la oxidación de CO. Las propiedades de dichas fases dependen de su tamaño y forma, pudiendo manipularse en el proceso de síntesis. El objetivo de este trabajo es obtener películas catalíticas de nano-óxidos de cobre y cinc con actividad en la oxidación de CO.

**Resultados:** Se sintetizaron nano-estructuras de  $\text{CuO}_x\text{-ZnO}$  en sustratos de latón mediante un método de crecimiento in situ con vapores de  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>1</sup>. Por XRD y LRS se evidenció a cortos tiempos de tratamiento (1 y 2 h) el desarrollo de películas con mezclas de hidróxido de cobre y óxido de zinc. Al progresar el tiempo, el hidróxido de cobre evolucionó a óxido a la vez que se modificó la proporción relativa de ambos óxidos en la superficie. Por SEM se determinó el crecimiento de recubrimientos nanométricos constituidos por cristales con buena estabilidad mecánica, que cubrieron totalmente el sustrato. Las películas se analizaron en la oxidación de CO empleando un micro-reactor y se observó buena actividad catalítica a temperaturas relativamente bajas, siendo más eficientes que películas similares de  $\text{CuO}_x$  puro obtenidas por el mismo método<sup>2</sup>.

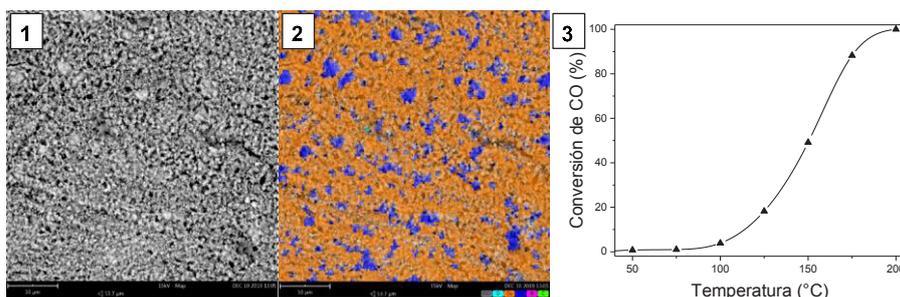


Fig. 1: SEM de los nano-óxidos de Cu y Zn obtenidos a 2 h.

Fig. 2: Mapeo elemental de Cu (anaranjado) y Zn (azul).

Fig. 3: Actividad en la oxidación de CO de películas de  $\text{CuO}_x\text{-ZnO}$  obtenidas tras 2 h.

**Conclusiones:** Se obtuvieron películas nano-estructuradas de  $\text{CuO}_x\text{-ZnO}$  en sustratos de latón, mediante un método simple de oxidación en fase gas. Las películas demostraron ser una fase catalítica eficiente y de bajo costo, con gran potencial para el desarrollo de sistemas aplicados en la oxidación de CO.

#### Referencias bibliográficas:

- 1) Neyertz, C., Gallo, A., Ulla, M., Zamaro, J. *Surf. Coat. Tech.*, **2016**, 285, 262-269.
- 2) Cabello, A., Ulla, M., Zamaro, J. *Top. Catal.*, **2019**, 62, 931-940.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACIÓN POR TÉCNICAS DE RAYOS X DE ARCILLAS DE LA PROVINCIA DE MENDOZA (ARGENTINA)

Ceballos Martín<sup>1</sup>, Perino Ernesto<sup>2</sup>, Curvale Daniela<sup>3</sup> y Barroso-Quiroga María<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Minería, FCFMyN, Universidad Nacional de San Luis.

<sup>2</sup> Departamento de Química, FQByF, Universidad Nacional de San Luis.

<sup>3</sup> Toxicología y Química Legal, FQByF, Universidad Nacional de San Luis.

[mmarthabq1@gmail.com](mailto:mmarthabq1@gmail.com)

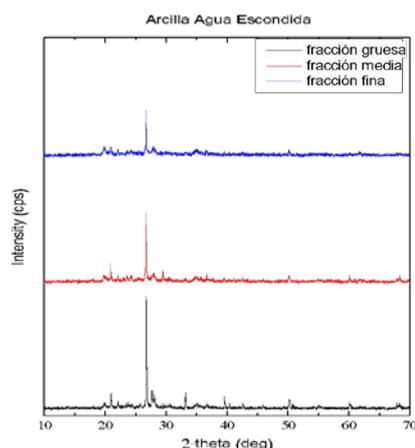
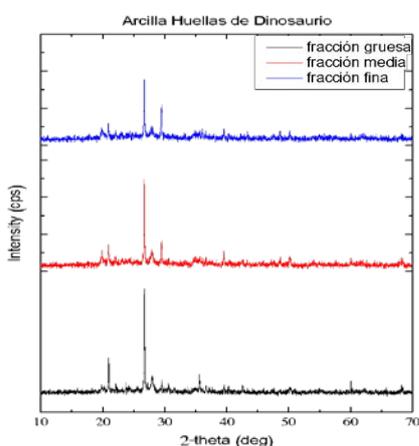
**Introducción:** Numerosos estudios demuestran la capacidad de los minerales arcillosos como intercambiadores catiónicos, son eficaces para el control de iones en solución y poseen propiedades para actuar como adsorbentes naturales, debido a su gran superficie específica, estabilidad química y mecánica, estructura por capas y alta capacidad de intercambio de cationes [1]. El objetivo del trabajo fue caracterizar arcillas de la zona de Malargüe (Parque Huellas de Dinosaurio, HD, y Agua Escondida, AE), provincia de Mendoza, luego de aplicar un proceso de separación por método Bouyoucos [2]; mediante difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX).

**Resultados:** La FRX indicó la presencia de Fe, As, Sr, Zn, Ca, K y Ti, en ambas arcillas. Por el proceso Bouyoucos, se separaron tres fracciones (gruesa, media y fina) y se caracterizaron por DRX, evidenciando la presencia de: Cuarzo, Arsenolita para la arcilla HD, y Cuarzo, Arsenolita, Uraninita, Limonita, Cerusita para la arcilla AE. Hay un apreciable aumento de la fase Arsenolita en la fracción fina de ambas arcillas post-Bouyoucos.

**Conclusiones:** el proceso de Bouyoucos favorece a la separación de las fases Cuarzo, Arsenolita y Uraninita de la Limonita y Cerusita, que son de interés en los procesos de adsorción. La presencia de As en las arcillas descarta la posibilidad de su uso en procesos de remediación (por adsorción de ese semimetal en aguas naturales) y en cosmética. Se necesitan realizar más caracterizaciones para poder establecer y asegurar, un mayor valor agregado a las arcillas estudiadas.

#### Referencias

- 1) Bergaya, F., Theng, B. K. G., & Lagaly, G. **2006**. Chapter 10: Clays in industry. In *Developments in Clay Science*. Elsevier.
- 2) Martínez, K. B., Lázaro, J. M., & Caballero, E. *Acta Agronómica*, **2015**, 64(4), 308-314.





## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFEECTO DE ADITIVOS EN RECUBRIMIENTO GALVÁNICO DE Zn POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Cecilia D. Costa<sup>1</sup>, Virginia E. Diz<sup>2</sup> y Graciela A. González<sup>3</sup>.

INQUIMAE-FCEN-UBA-Ciudad Universitaria-Pabellón 2-C1428EHA - Argentina<sup>1 2 3</sup>  
[costa@qi.fcen.uba.ar](mailto:costa@qi.fcen.uba.ar)<sup>1</sup>

**Introducción:** El recubrimiento de metales se lleva a cabo industrialmente empleando una solución de sales del catión que se electrodepositará, reguladores de pH y aditivos. Los aditivos son centrales en el control de la interfase, y por ende, en el acabado final del recubrimiento. En este trabajo presentamos el estudio del efecto sobre el proceso de electrodeposición dos compuestos ampliamente reportados como aditivos, TritónX-100 y Ácido Benzoico, mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

**Resultados y Conclusiones:** Los resultados observados clásicamente por Voltamperometría no son suficientes para explicar el rol de los aditivos en las distintas etapas de formación del depósito que permiten la obtención de un grano más fino y que logran un acabado más nivelado y brillante (Figura 1, Der.).

La técnica de EIS es central en el estudio de este tipo de interfases y podemos analizar el rol de los aditivos en la superficie del electrodo. En analogía con un circuito eléctrico equivalente, en el estado inicial del proceso y a potencial de circuito abierto (OCP), podemos ver que si bien tanto el Ácido Benzoico como el TritónX-100 aumentan la resistencia a la transferencia de carga y el efecto capacitivo respecto de la solución sin aditivos, cuando ambos están presentes el efecto no es aditivo, demostrando una interacción entre ambos (Figura 1, Izq.).

Estudiando el efecto sobre la superficie en distintas etapas de la deposición, podemos además concluir que el Ácido Benzoico tiene un efecto crítico durante la nucleación y en cambio su efecto no se evidencia en la etapa de deposición masiva de Zn. Además, en esta etapa el TritónX-100 tiende a favorecer un control por transporte de masa que se manifiesta con la aparición del elemento Warburg en el circuito equivalente.

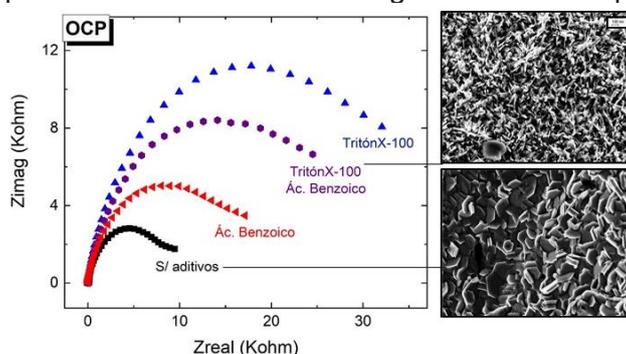


Figura 1: Izq.: Espectro de impedancia a OCP en el baño de zincado ( $ZnCl_2$  0.5 M; KCl 2.4 M;  $H_3BO_4$  0.4 M; pH=5) sin aditivos (negro), con Ácido Benzoico  $1e-3$  M (rojo), TritónX-100  $1e-2$  M (azul) y ambos (violeta). Der.: Imágenes SEM de los depósitos con el baño sin aditivos (abajo) y el baño con ambos aditivos propuestos (arriba).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PURIFICACIÓN DE 1-PENTENO EN CORRIENTES ALQUENO/ALQUINO CON CATALIZADORES DE Pd-SOPORTADO: EFECTO DEL SOPORTE Y CLORO RESIDUAL

Cordoba Misael<sup>1\*</sup>, Cagnola Edgardo<sup>2</sup>, Liprandi Domingo<sup>2</sup>, Quiroga Mónica<sup>1,2</sup>, Lederhos Cecilia<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INCAPE, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL, CONICET), Santa Fe, Argentina

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina

\*Email: [mcordoba@fiq.unl.edu.ar](mailto:mcordoba@fiq.unl.edu.ar)

La hidrogenación selectiva de alquinos en presencia de alquenos en mayor proporción es de relevancia industrial, un ejemplo puntual son los productos derivados del petróleo como la mezcla etileno con cantidades bajas de acetileno<sup>1</sup>. En estas mezclas los alquinos y dienos se encuentran como impurezas, disminuyendo la calidad de los polímeros y desactivando los catalizadores de polimerización. Los catalizadores de Pd son considerados los más activos y selectivos, pero éstos dejan de ser selectivos a elevadas conversiones totales. Por lo que, se requiere minimizar la sobre-hidrogenación para evitar subproductos y por ello debe tenerse un control de la selectividad. Los factores que ayudan a controlar este parámetro están relacionados con el uso de promotores, aleaciones, naturaleza del soporte, tamaño de partículas, entre otros. En este trabajo se estudió el efecto del soporte y de especies de cloro sobre la actividad y selectividad de catalizadores de Pd soportados, durante la purificación de 1-penteno en corrientes de mezclas 1-penteno/1-pentino a 150 kPa y 303 K. Los catalizadores se prepararon por impregnación con humedad incipiente con precursor de PdCl<sub>2</sub> a pH: 1 y diferentes soportes:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con Mg, CaCO<sub>3</sub> y Carbón Activado. Además, fueron caracterizados por ICP, TPD de Piridina y acoplado a MS, TEM y XPS. Como referencia se usó el catalizador comercial de Lindlar a idénticas condiciones de operación. Se encontró que los catalizadores sintetizados presentaron buenos resultados en la hidrogenación de 1-pentino durante la purificación del 1-penteno en comparación con Lindlar. La baja carga de Pd y la acidez/basicidad del soporte favorecen una buena dispersión, como así también la formación de especies superficiales Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>δ+</sup>, Pd<sup>n+</sup>, Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, Cl<sup>-</sup>. Los resultados demuestran que la hidrogenación selectiva del 1-pentino presente en la mezcla es favorecida con acidez superficial débil (Sitios Ácidos de Lewis, especies Pd<sup>δ+</sup> y Pd<sup>n+</sup>, Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) y Pd<sup>0</sup>. Por otro lado, el Cl<sup>-</sup> remanente podría originar efectos electrónicos (dada su elevada electronegatividad) que limitan la adsorción del alquino. Los sitios activos de Pd<sup>0</sup> promueven la ruptura homolítica del H<sub>2</sub> y las especies de Pd electrodeficientes por efectos electrónicos y geométricos favorecen la adsorción-desorción de los reactivos y productos durante la purificación de 1-penteno. En conclusión, todos estos sitios activos mejoran el comportamiento catalítico de todos los catalizadores sintetizados y la elevada selectividad hacia la formación del alqueno, por lo que resulta una alternativa industrial muy válida para la purificación de corrientes de 1-alqueno en reemplazo del catalizador comercial de Lindlar.

#### Referencias

- 1) McCue, A. J.; Gibson, A.; Anderson, J. A. *Chemical Engineering Journal* **2016**, 285, 384.



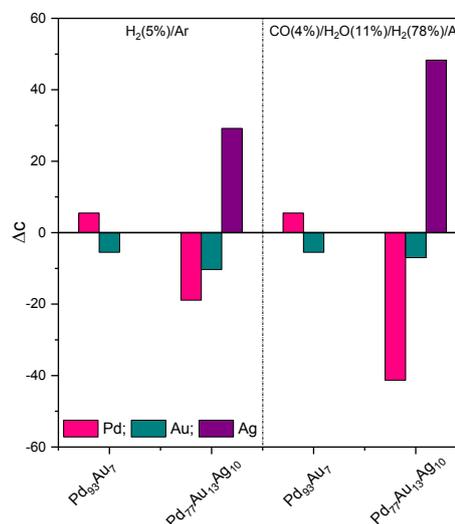
## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PROPIEDADES SUPERFICIALES DE ALEACIONES PdAu Y PdAuAg: EFECTO DE LA EXPOSICIÓN A CORRIENTES CONTENIENDO CO Y H<sub>2</sub>O

Dalla Fontana Agustina<sup>1</sup>, Laura M. Cornaglia<sup>1</sup> y Ana M. Tarditi<sup>1</sup>.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE, Universidad Nacional del Litoral, CONICET, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829-3000 Santa Fe, Argentina.  
atarditi@fiq.unl.edu.ar.

En las últimas décadas las membranas en base a Pd y sus aleaciones han sido estudiadas debido a su elevada permeabilidad y selectividad teórica infinita al hidrógeno [1]. La interacción con especies que se adsorben fuertemente puede provocar segregación superficial de uno de los componentes, influyendo directamente en las propiedades permo-selectivas de este tipo de membranas [2]. El objetivo de este trabajo fue analizar el efecto de la exposición a CO y H<sub>2</sub>O sobre las propiedades superficiales de aleaciones PdAu y PdAuAg. La membrana Pd<sub>93</sub>Au<sub>7</sub> exhibió un ligero incremento en la composición de Pd (XPS) con respecto a la volumétrica (EDS). Por el contrario, la membrana Pd<sub>77</sub>Au<sub>13</sub>Ag<sub>10</sub> presentó segregación superficial de Ag luego de la exposición a la corriente conteniendo CO/H<sub>2</sub>O, pudiendo ser inducida por la presencia de agua en la corriente de alimentación. Este efecto fue opuesto al observado previamente para una aleación Pd<sub>76</sub>Au<sub>10</sub>Ag<sub>14</sub> luego de un tratamiento en presencia de CO [2]. La capa atómica más superficial, fue analizada con Low Energy Ion Scattering (LEIS), determinándose la composición atómica relativa de Au. Luego del tratamiento en CO/H<sub>2</sub>O, la composición de Au de la capa atómica más superficial permaneció constante con el tiempo de exposición al haz de He<sup>+</sup> para las dos membranas. A pesar de que las señales Pd y Ag no pueden ser resueltas (masa atómica similar), se observó un ligero corrimiento en el pico Pd/Ag hacia menor energía cinética luego del tratamiento en CO/H<sub>2</sub>O. Este corrimiento en la posición del pico sugiere un enriquecimiento en Ag en la capa atómica más superficial.



Variación en la composición atómica superficial (XPS) respecto de la volumétrica (EDS)

#### Referencias

- 1) Alique, D., Imperatore, M., Sanz, R., Calles, J.A., Giacinti Baschetti, M., *Int. J. Hydrog. Energy*, **2016**, 41, 19430-19438.
- 2) Dalla Fontana, A., Sirini, Cornaglia, L.M., Tarditi, A.M., *J. Membr. Sci.*, **2018**, 563, 351-359.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



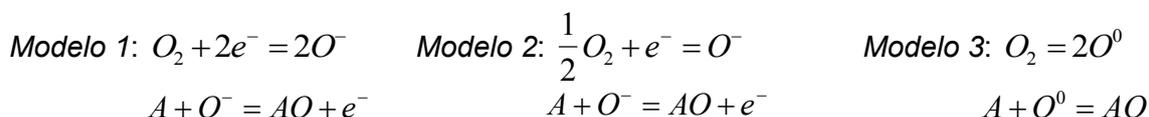
## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ¿Qué nos dice la ley de acción de masas sobre la ley de potencia de la conductividad en sensores de gases de SnO<sub>2</sub>?

P. M. Desimone<sup>1</sup>, D. A. Mirabella<sup>1</sup>, y C. M. Aldao<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) –  
Universidad Nacional de Mar del Plata - CONICET  
[mdesimone@fi.mdp.edu.ar](mailto:mdesimone@fi.mdp.edu.ar), [dmirabel@fi.mdp.edu.ar](mailto:dmirabel@fi.mdp.edu.ar), [cmaldao@fi.mdp.edu.ar](mailto:cmaldao@fi.mdp.edu.ar)

Desde hace mucho tiempo se sabe empíricamente que la conductividad eléctrica de los sensores de gases basados en óxidos metálicos policristalinos expuestos a un gas, obedecen una ley de potencia con respecto a la presión del gas de la forma  $p^{-\gamma}$  [1], donde  $\gamma$  depende del gas. Este exponente puede calcularse combinando conceptos básicos de física de semiconductores junto con la ley de acción de masas que describe la dinámica de adsorción y las reacciones de los gases en la superficie. Sin embargo, en la literatura existen inconsistencias que serán analizadas en este trabajo. En particular, obtenemos los valores de  $\gamma$  aplicando la teoría de Wolkenstein para quimisorción disociativa [2]. La Tabla 1 muestra un resumen de los resultados obtenidos para la conductividad eléctrica aplicando los siguientes modelos de comportamiento sobre la superficie, donde A es el gas reductor:



	Oxígeno adsorbido como O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Oxígeno adsorbido como O <sup>-</sup>	Oxígeno adsorbido como O <sup>2-</sup>
M1	$p_A^2/p_{O_2}$	$(p_A/p_{O_2})^{1/2}$	$(p_A/p_{O_2})^{1/4}$
M2	$p_A^2/p_{O_2}$	$p_A/p_{O_2}^{1/2}$	$p_A^{1/2}/p_{O_2}^{1/4}$
M3	$p_A^2/p_{O_2}$	$p_A/p_{O_2}$	$(p_A/p_{O_2})^{1/2}$

**Tabla 1**

De los resultados de la tabla se puede concluir que la conductividad eléctrica del semiconductor presenta una ley de potencia que depende del modelo utilizado. En cada uno de estos modelos, y según como se adsorba el oxígeno, el exponente  $\gamma$  de la presión varía tanto para el oxígeno gaseoso como para el gas reductor. En un trabajo a futuro, la comparación con datos experimentales determinaría qué reacciones mejor representan los fenómenos presentes basados en modelos de ionosorción.

#### Referencias

- 1) Yamazoe, N., Shimano, K., *Sens. Actuators B: Chem.*, 2008, 128, 566-578.
- 2) Wolkenstein, T., *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces during Chemisorption*, New York, 1991.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INTERCAMBIO HIDRÓGENO-DEUTERIO EN EL CATION IMIDAZOLIO COMO UNA HERRAMIENTA PARA EL ESTUDIO DE MICELAS INVERSAS FORMADAS POR SURFACTANTES-LÍQUIDOS IÓNICOS

Dib Nahir<sup>1</sup>, Falcone R. Dario<sup>1</sup>, Acuña Angel<sup>2</sup>, García-Río Luis<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dpto. de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto. Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud, IDAS. Río Cuarto. Argentina.

<sup>2</sup> Dpto. de Química Física, CIQUS, Universidad de Santiago de Compostela, España.  
[ndib@exa.unrc.edu.ar](mailto:ndib@exa.unrc.edu.ar)

**Introducción:** Los surfactantes-líquidos iónicos (LIs) son sales de bajo punto de fusión (< 100 °C) que presentan propiedades anfífilas. Estos compuestos pueden utilizarse para la formación de sistemas supramoleculares, tales como micelas inversas (MIs). Entre los surfactantes-LIs utilizados para la generación de MIs se encuentra 1,4-bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de 1-butil-3-metilimidazolio (bmim-AOT). El H en la posición 2 (H2) del catión bmim<sup>+</sup> presenta cierta acidez, por lo que, bajo ciertas condiciones, se puede llevar a cabo el intercambio hidrógeno/deuterio (H/D) en el C2. En este sentido, se estudió la reacción de intercambio H/D en bmim<sup>+</sup>, con el objetivo de investigar las propiedades del sistema micelar bmim-AOT/*n*-heptano y su diferenciación con el medio homogéneo.

**Resultados:** El intercambio H/D en el C2 de bmim<sup>+</sup> fue monitoreado por <sup>1</sup>H RMN, determinando la variación en el área de la señal del H2. Cuando bmim-AOT se encuentra disuelto en D<sub>2</sub>O, sin formar MIs, se registra un intercambio del 100% en menos de 24 hs y a 25°C. Sin embargo, cuando el surfactante-LI forma MIs, no se registra intercambio H/D a 25°C, aún luego de 120 hs. Al aumentar la temperatura de la solución micelar a 60°C ocurre el intercambio a una velocidad apreciable. Estos resultados pueden explicarse por la localización de bmim<sup>+</sup> en la interfaz micelar, entre las moléculas de AOT, sumado al hecho de que la disponibilidad del agua en MIs es menor respecto de cuando bmim-AOT se disuelve en D<sub>2</sub>O pura. Por otro lado, en MIs se observa una disminución de la velocidad de intercambio H/D con el aumento del contenido acuoso. En MIs de bmim-AOT el agua de la interfaz presenta una mayor basicidad respecto del agua "libre" como consecuencia de la interacción con las cabezas polares de AOT. Al aumentar el contenido acuoso, disminuye la proporción de agua interfacial respecto del "agua libre"; esta disminución de la basicidad hace que el intercambio H/D disminuya. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los obtenidos previamente al estudiar este sistema micelar por otras técnicas.<sup>1,2</sup>

**Conclusiones:** Los resultados demuestran que el estudio del intercambio H/D es una herramienta útil para el estudio de sistemas micelares formados por surfactantes-LIs que contienen cationes imidazolio como bmim<sup>+</sup>.

#### Referencias

- 1) Dib, N.; Falcone, R. D.; Acuña, A.; García-Río, L. *Langmuir*, **2019**, 35, 12744–12753.
- 2) Dib, N.; Falcone, R. D.; García-Río, L. *J. Org. Chem.*, **2020**, 85, 15006–15014.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### METALACIÓN DE PORFIRINAS EN LA INTERFAZ SÓLIDO-LÍQUIDO

Fernández Cynthia C.<sup>1,2</sup> y Williams Federico J.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía INQUIMAE, CONICET, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.  
cfernandez@qi.fcen.uba.ar

**Introducción.** La reacción de metalación de moléculas de porfirina con átomos metálicos es una reacción importante ya que define las propiedades moleculares. Aunque la inserción de centros metálicos en porfirinas adsorbidas en superficies se conoce desde hace muchos años (1), solo recientemente se observó a nivel molecular bajo condiciones controladas (2). Desde entonces, se ha realizado un gran esfuerzo en comprender de forma exhaustiva los factores que controlan dicha reacción (3). El fenómeno se observó en una variedad de condiciones incluyendo la metalación con iones metálicos provenientes de soluciones líquidas (4).

**Resultados.** En este trabajo estudiamos la metalación de Protoporfirina IX (PPIX) unida a una superficie de Au(111) mediante una monocapa autoensamblada (SAM) de aminotioles en la interfaz sólido-líquido (5). Encontramos que la capa molecular genera un dipolo superficial que disminuye la función trabajo del metal, y que el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) de la porfirina está situado a 2 eV por debajo del nivel de Fermi del sustrato. Mediciones con radiación sincrotrónica muestran que las moléculas están unidas con un plano molecular inclinado. A su vez, medidas de fotoemisión electrónica muestran que la cinética de la reacción de metalación con cationes  $Zn^{2+}$  desde solución depende del solvente, y que la reacción se ve más favorecida cuando el ion incorporado es  $Cu^{2+}$  en lugar de  $Zn^{2+}$ . Por último, la reacción de metalación de las moléculas de PPIX unidas a la SAM con cationes  $Zn^{2+}$  requiere temperaturas más altas que cuando las moléculas de PPIX interactúan directamente con la superficie de Au(111).

**Conclusiones.** Nuestros resultados muestran que la reacción de metalación de moléculas de porfirina unidas a la superficie de Au(111) a través de un autoensamblado de aminotioles depende fuertemente del solvente, la temperatura y la identidad del centro metálico. Además, los resultados sugieren que la interacción molécula-sustrato podría disminuir la barrera de activación de la reacción en línea con la conocida distorsión del centro molecular inducida por la interacción con el sustrato metálico.

#### Referencias.

- 1) Cotton, T. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104 (24), 6528–6532.
- 2) Auwärter, W., *ChemPhysChem*, **2007**, 8 (2), 250–254.
- 3) Diller, K., *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45 (6), 1629–1656.
- 4) Franke, M., F. J., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6 (23), 4845–4849.
- 5) Fernández, C. C., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121 (39), 21324–21332.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE MONOCAPAS MOLECULARES DE ACIDOS GRASOS Y FOSFOLIPIDOS CON PRINCIPIOS ACTIVOS PARA MODELAR SISTEMAS DE LIBERACIÓN DE DROGA MEDIADA POR SUPERFICIES

Fernández Luciana<sup>1</sup>, Reviglio Lucía<sup>1</sup>; Heredia Daniel<sup>1</sup>; Larghi Enrique<sup>2</sup>, Bracca, Andrea<sup>2</sup>, Kaufman Teodoro<sup>2</sup>, Morales Gustavo<sup>1</sup>, Alustiza Fabrisio<sup>3</sup>, Liauda Ana<sup>4</sup>, Bosch Pablo<sup>4</sup>, Otero Luis<sup>1</sup>, Santo Marisa<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Dpto. de Física. Dpto de Química. FCEFQN. UNRC. <sup>2</sup> Instituto de Química Rosario (IQUIR, CONICET-UNR). Facultad de Cs Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR. <sup>3</sup> Grupo de Sanidad Animal. INTA, Marcos Juárez. <sup>4</sup> Dpto. de Biología Molecular. UNRC.

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

**Introducción:** El desarrollo de sistemas de administración de fármacos mediado por superficie consiste en generar una película de material soporte depositada sobre una superficie capaz de actuar como reservorio para la carga terapéutica activa y permitir la liberación controlada del fármaco. En este trabajo se presenta el desarrollo y caracterización, de películas orgánicas que contienen como material de soporte ácidos grasos, fosfolípidos o una mezcla de ambos, como modelo de plataformas de administración de fármacos.

**Resultados y Conclusiones:** Se generaron monocapas mixtas de Langmuir usando la técnica de coesparcimiento a partir de la siembra de una solución de los componentes soporte y principios activos, en cloroformo. La caracterización de las monocapas se realizó a través de las isothermas de presión superficial-área molecular ( $\pi$ -A) y se llevó a cabo el análisis de la estabilidad y reproducibilidad de las películas monomoleculares generadas en la interfase aire-agua. Del análisis de isothermas se obtuvieron parámetros característicos tales como presión de colapso ( $\pi_c$ ), área molecular ocupada en el estado de máximo empaquetamiento ( $A_0$ ), reversibilidad y estabilidad. Las monocapas con óptimas características de estabilidad y empaquetamiento fueron transferidas sobre mica mediante la técnica de Langmuir-Blodgett y se realizó el análisis topográfico de la superficie mediante AFM.

Las superficies generadas fueron ensayadas como soportes para el desarrollo de células. Se trabajó con líneas celulares 3T3 y MRC-5, se estudió la morfología celular, nuclear y la proliferación. La adhesión celular fue ideal sobre las superficies que contienen principios activos, al compararlas con superficies de mica, material soporte y poliestireno. El efecto proliferativo fue estadísticamente significativo. El estímulo migratorio celular se evaluó por el ensayo de la herida. Luego de 5 h de cultivo la película con cicatrizante, registró más del 50% de el acortamiento del espesor de la herida, respecto a la película control.

La comparación de las superficies generadas usando el mismo principio activo y cambiando la naturaleza y proporción del material soporte nos permitió evaluar los beneficios del uso de cada sistema resultando ácido palmítico puro el soporte que brinda mejor balance costo beneficio, siendo fácil de manipular, de bajo costo y eficiente.

Los resultados nos permiten concluir que las películas generadas pueden proyectarse como materiales con promisoria aplicación en áreas tales como ingeniería de tejidos y administración de drogas mediada por superficies.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SINTESIS, CARACTERIZACIÓN Y DESEMPEÑO CATALÍTICO DE NANOPARTÍCULAS DE CeO<sub>2</sub> DEPOSITADAS SOBRE NANOPLACAS DE MgO

Fornero Esteban<sup>1</sup>, Bosco Marta<sup>1</sup>, Aguirre Alejo<sup>1</sup>, Bonivardi Adrián<sup>1</sup>, Collins Sebastián<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INTEC (UNL, CONICET), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina.  
[elfornero@santafe-conicet.gov.ar](mailto:elfornero@santafe-conicet.gov.ar)

#### Introducción

La ceria (CeO<sub>2</sub>) es un componente o fase activa ampliamente utilizado en numerosos procesos catalíticos redox. Las principales características químicas se relacionan con una alta capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), movilidad de los iones O<sub>2</sub><sup>-</sup> en su red cristalina y existencias de vacancias que permiten la activación y difusión del oxígeno. El aumento de defectos estructurales aumenta la capacidad redox de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> [1]. En este trabajo se presentan la síntesis de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> soportadas sobre nanoplacas hexagonales de MgO y una caracterización detallada por HRTEM, XRD, XPS, FTIR, TPR-H<sub>2</sub> y TPR-CO para investigar su morfología, composición, estado de oxidación y propiedades redox. Se evaluó el desempeño del material en la oxidación catalítica de monóxido de carbono y tolueno.

#### Resultados

Se sintetizó el soporte puro (MgO, 17.3 m<sup>2</sup>/g) por síntesis hidrotérmica [2], sobre el cual se impregnó con solución de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en acetona con una carga de 3%wt de CeO<sub>2</sub> y posterior calcinación a 450 °C. El análisis por HRTEM y HAADF-STEM reveló la presencia de láminas hexagonales de MgO, con una longitud de borde de alrededor de 500 nm y ca. 100 nm de espesor. Las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> se encuentran homogéneamente distribuidas sobre el MgO, con un tamaño medio de 4.7 nm, con presencia de distorsiones en la red. Los espectros de XPS mostraron la presencia de 18% de Ce<sup>3+</sup>. Los TPR-H<sub>2</sub> y -CO mostraron una mejora en la reducibilidad comparado con un CeO<sub>2</sub> masivo de referencia. Se estudió la adsorción de O<sub>2</sub> por FTIR, lo cual permitió observar mayor concentración de especies peróxido (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) y superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) en CeO<sub>2</sub>/MgO con respecto a la ceria pura. Las nanopartículas de CeOx dispersas redujeron la energía de activación aparente de 90 a 57 kJ/mol y la T<sub>50</sub> de 408 a 341 °C para la oxidación del CO. El catalizador soportado exhibe una selectividad de CO<sub>2</sub> considerablemente más alta que la de la ceria pura, en condiciones de oxidación del tolueno.

#### Conclusiones

Las nanopartículas de óxido de cerio altamente dispersas (d<sub>medio</sub> = 4.7 nm) soportadas sobre nanoplacas de óxido de magnesio presentan propiedades redox mejoradas con respecto a la ceria pura, lo cual se atribuye a la presencia de defectos estructurales en las nanopartículas de CeO<sub>2</sub>, y un mejor desempeño catalítico.

#### Referencias

- 1) Trovarelli (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, Londres, 2002.
- 2) Y. Ding et al., *Chem. Mater.*, 2001, 13, 435-440.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISIOCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN SEDIMENTOS COSTEROS- AGUAS SUBTERRANEAS MEDIANTE TECNICAS FISIOCOQUIMICAS EN Pcia Bs As (36°32'S- 56°49'O)

Galliarí, María Julieta<sup>1</sup>; Canafoglia, María Elena<sup>1</sup>; Álvarez, María del Pilar<sup>2</sup>; Carol, Eleonora Silvina<sup>3</sup>, Botto, Irma Lía<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CEQUINOR (CONICET-CICPBA-UNLP), <sup>2</sup>IPEEC (CONICET), <sup>3</sup>CIG (CONICET-UNLP).

[mjulieta@fcnym.unlp.edu.ar](mailto:mjulieta@fcnym.unlp.edu.ar)

#### Introducción

Es conocido que la calidad del agua subterránea depende de una serie de factores geológicos y ambientales (procesos de recarga, grado de meteorización química, tipo de rocas, interacción agua-roca (1,2). Se reporta el estudio de depósitos de barras arenosas con dunas y bajos anegables en la zona del Partido de General Lavalle, PBA, (36°32'S- 56°49'O). Los lentes arenosos alojan agua dulce y constituyen la única fuente de agua para abastecimiento de pobladores rurales. Por tal razón, es importante el conocimiento de las características físicoquímicas del agua, así como de los procesos hidrogeoquímicos que pueden alterar su composición, produciendo variaciones espaciales y temporales. La interacción sustrato-agua es responsable de la solubilización o retención de algunos elementos (adsorción-desorción) en particular el As, especie de reconocida toxicidad para el ser humano.

#### Resultados y Conclusiones

Se extrajeron y analizaron muestras de suelo y agua subterránea en distintos sitios de la zona de estudio. Los sedimentos fueron muestreados a diferentes profundidades, y medidos "in situ" por FRX empleando un analizador portátil (Olympus-Vanta™). Posteriormente se determinó su granulometría, así como su mineralogía por medio de cortes delgados, lupa y análisis de DRX. Las muestras de aguas fueron analizadas químicamente, donde los contenidos de hierro y elementos trazas fueron determinados por medio del método de ICP-MS. Teniendo presente la afinidad del As con especies minerales conteniendo hierro, se enfatizó la determinación analítica de Fe y As.

Los sedimentos están constituidos por arenas finas a medias (diámetro 0.590-0.105 mm). Su composición mineralógica revela la presencia de cuarzo, plagioclasa, piroxeno, anfíboles y óxidos de hierro. En el sedimento los contenidos en presentan por FRX valores equivalentes a un valor medio del orden de 1,3 %. Para As el valor medio fue de 9,22 ppm (máximo: 16 ppm y mínimo 8 ppm).

En agua, el Fe alcanza valores de 14,34 mg/L en algunos sectores, acentuándose en el período estival, superando el valor permitido de Fe (según CAA 0,30mg/L) (3). Los valores máximos de As en el agua son del orden de 0,04mg/L (valor regulado por la OMS- 0,01mg/L o 10 ppb).

Se concluye que el contenido de Fe en los sedimentos contribuye a la retención del As por adsorción llegando a valores en agua que superan ligeramente los legislados por la OMS, pero se encuentran en el rango aún aceptado por el CAA (50 ppb) (3). La movilidad del Fe en la zona puede ser atribuida a las condiciones del entorno que facilitan la disolución/precipitación de sedimentos (efectos de recarga, temperatura, variaciones de Eh, pH, composición salina).

#### Referencias

- 1) Güler, C., and G. D. Thyne, J. Hydrol., **2004**, 285, 177– 198
- 2) Ayenew et al.2008 J. African Earth Sciences,**2008**,53,3 97-113
- 3) Código Alimentario Argentino, 2012. Ley 18.284, Capítulo XII.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE LA HUMEDAD SOBRE LA OXIDACIÓN DE ALCOHOLES CÍCLICOS ALIFÁTICOS POR EL RADICAL OH

María Garavagno, Rafael Jara-Toro, Federico Hernández, Raúl Taccone y Gustavo Pino

Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba, CONICET – UNC. Dpto. de Fisicoquímica, FCQ, Centro Láser de Ciencias Moleculares, UNC, Córdoba, Argentina.

[magaravagno@unc.edu.ar](mailto:magaravagno@unc.edu.ar)

#### Introducción

El rol del agua en reacciones atmosféricas es, desde hace décadas, un importante tema de discusión. Investigaciones realizadas en nuestro grupo han demostrado de forma experimental que existe una dependencia cuadrática del coeficiente de velocidad ( $k$ ) de las reacciones  $\text{ROH} + \text{OH}$  ( $\text{ROH}$  = metanol, etanol y propanol) con la humedad relativa ambiente (HR).<sup>1,2</sup> Ha habido dos interpretaciones a estos resultados.<sup>1,2,3</sup>

En este contexto, se determinó experimentalmente, utilizando el método cinético relativo a 296K y presión atmosférica, la influencia de la HR sobre el  $k$  de 3 alcoholes cíclicos (cROHs): ciclobutanol (cButOH), ciclopentanol (cPentaOH) y ciclohexanol (cHexaOH) con OH. Se complementó dicho estudio con cálculos de EE utilizando el uCCSD(T)/aug-cc-PVDZ//uBHandHLYP/aug-cc\_PVDZ como nivel de teoría.

#### Resultados y conclusiones

Se encontró una correlación lineal entre el  $k$  de cButOH y cPentaOH con OH y la HR, siendo más significativo dicho efecto sobre la velocidad de reacción de cPentaOH. Para la reacción de cHexaOH + OH, no se encontraron evidencias experimentales de un efecto significativo del agua sobre  $k$ .

De las energías relativas de Gibbs de la reacción húmeda vs seca de cButOH + OH, se concluyó que la estabilización de los TS por interacción con una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  no es suficiente para explicar el aumento del  $k$  como consecuencia de una catálisis homogénea en fase gaseosa. Se asoció dicho aumento a un proceso de catálisis heterogénea, el cual ocurre en microgotas existentes en el medio de reacción o en las paredes húmedas del reactor. Se encontró una correlación inversa entre el grado de dependencia de los  $k$  con HR y la solubilidad de Henry de los cROHs, lo cual indica que la catálisis no ocurre en el interior de las microgotas con los reactantes solvatados, sino sobre las superficies de las mismas por la co-adsorción del alcohol y el precursor ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) del OH. Los momentos dipolares de los cROHs mostraron una buena correlación con el grado de dependencia del  $k$  con HR, reforzando ésta última hipótesis.

#### Referencias

- 1) Jara-Toro, R. A.; Hernández, F. J.; Taccone, R. A.; Lane, S. I.; Pino, G. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 2166 – 2170
- 2) Jara-Toro, R. A.; Hernández, F. J.; Garavagno, M.A.; Taccone, R. A.; Pino, G. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 27885 – 27896
- 3) Weber, I; Bouzidi, H.; Krumm, B.; Schoemaeker, C.; Tomas, A.; Fittschen, C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22, 7165 – 7168.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS FOTOQUÍMICA ONE-POT DE NANOPARTÍCULAS DESNUDAS SOBRE UN SUSTRATO DE CUARZO MEDIANTE IRRADIACIÓN DE LASER PULSADO

García Schejtman Sergio D.<sup>1</sup>, Mercadal Pablo A.<sup>2</sup>, Cometto Fernando P.<sup>2</sup>, Veglia Alicia V.<sup>1</sup> y Coronado Eduardo A.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> INFIQC-CONICET; Dpto. de Química Orgánica-FCQ-UNC, Córdoba, Argentina

<sup>2</sup> INFIQC-CONICET; Dpto. de Fisicoquímica-FCQ-UNC, Córdoba, Argentina.

Mail de correspondencia: [dgarcia@unc.edu.ar](mailto:dgarcia@unc.edu.ar)

**Introducción:** Las nanopartículas de oro (Au NPs) son nanoestructuras ampliamente utilizadas para la modificación superficial de sustratos, en la espectroscopia SERS (del inglés, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*). Sin embargo, mucho de los métodos de obtención más convencionales requieren largos procesos, muchos pasos, e incluso el empleo de funcionalizaciones no deseadas, que podrían interferir en las determinaciones posteriores. En este trabajo se presenta un método rápido y directo para la obtención de Au NPs sobre una superficie de cuarzo (AuNPs<sub>Q</sub>) mediante irradiación de laser pulsado de 532 nm de una solución de HAuCl<sub>4</sub>, en contacto con una superficie de cuarzo. El AuNPs<sub>Q</sub> presenta adecuadas propiedades para una detección limpia de cualquier analito de interés, debido a la ausencia de interferencias de señales Raman. Para ello, se propuso estudiar esta característica utilizando Rodamina 6G (R6G) como molécula de estudio.

**Resultados:** Se obtuvieron Au NPs sobre el sustrato de cuarzo, utilizando un laser pulsado de 532 nm (frecuencia = 10 Hz; área de irradiación = 0,2 cm<sup>2</sup>). Se optimizaron las condiciones de reacción variando la cantidad final de pulsos como la fluencia del laser. Mediante espectroscopia UV-Visible se observó la aparición de un máximo de LSPR (del inglés *Localized Surface Plasmon Resonance*) a 543 nm en el sustrato irradiado, indicando la formación de Au NPs solo sobre el sustrato. La posterior caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y por microscopia de fuerza atómica (AFM) indicaron la formación de Au NPs ancladas sobre la superficie de cuarzo con una altura promedio de 27±10 nm, localizadas sobre el área irradiada. La capacidad del sustrato AuNPs<sub>Q</sub> para ser usado como una plataforma limpia en SERS fue determinada mediante espectroscopia Raman. El sustrato no presenta señales que puedan interferir en una posterior medición. El incremento de las señales Raman de R6G fue estudiada; se llevó a cabo el cálculo del factor de incremento del sustrato SERS (SSEF, del inglés *SERS substrate enhancement factor*), obteniendo valores similares a los previamente reportados.

**Conclusiones:** Se sintetizaron Au NPs desnudas soportadas sobre una superficie de cuarzo mediante una metodología sencilla, rápida, basada en irradiación de laser pulsado de alta intensidad. La ausencia de posibles agentes estabilizantes presentes en las Au NPs o cualquier otra molécula sobre el sustrato AuNPs<sub>Q</sub>, permite su potencial aplicación en una región espectral amplia, sin interferencias de señales no deseadas.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### REFORMADO CATALÍTICO DE ALQUITRANES MODELOS DERIVADOS DE LA GASIFICACIÓN DE RESIDUOS AGROFORESTALES

García Lina<sup>1\*</sup>, Cordoba Misael<sup>1</sup>, Dosso Liza<sup>1</sup>, Vera Carlos<sup>1</sup>, Busto Mariana<sup>1</sup>, Badano Juan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INCAPE, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL, CONICET), Colectora Ruta Nacional 168 Km 0 – Predio Conicet Dr. Alberto Cassano Santa Fe, Argentina

\*Email: [lgarcia@fiq.unl.edu.ar](mailto:lgarcia@fiq.unl.edu.ar)

La formación de alquitranes es un problema crítico para la aplicación de la tecnología de gasificación; son una mezcla compleja de varios compuestos orgánicos de peso molecular mayor al benceno [1]. Este trabajo estudia el reformado catalítico en fase vapor de una mezcla modelo de alquitranes sobre diferentes catalizadores en un reactor de lecho fijo. Existen un gran número de catalizadores a base de minerales naturales, metales como Ni y otros metales (Fe, Mo, Co, etc) de transición con diversos soportes que son susceptibles a la desactivación. Se compara la efectividad de un residuo carbonoso (RP) derivado del proceso de pirólisis/gasificación con catalizadores comerciales de Fe/C, NiMo/Al y Dolomita (Dol). Durante el reformado se evaluaron variables como: la temperatura (600-700 °C), el tiempo de reacción (30-240 min) y la carga de catalizador (0.5-1 g) sobre la conversión (X), la relación H<sub>2</sub>/CO y la desactivación de los catalizadores.

Como resultados se obtiene que el RP presenta una actividad intermedia en comparación con los demás catalizadores a 600°C ( $X_{total}$ : 28,6%) pero con la mejor relación de H<sub>2</sub>/CO cercana a 4 (Tabla 1).

**Tabla 1.** Condiciones de reacción: 600 °C, W/F: 12.2, Caudal/agua: 10/2, tiempo de reacción 240 min

	Fe/C	RP	Dol	NiMo/Al
H <sub>2</sub> /CO	3,5	3,9	2,5	1,9
Conversión (%)	23,8	28,6	44,5	45,1
Coque (%)	4.3	13,6	12.45	26,9

El aumento de temperatura favorece al catalizador de NiMo/Al manteniendo conversión total (X: 99.9 %) durante los 240 min de reacción, pero con el valor más bajo de H<sub>2</sub>/CO de 2.

Todos los catalizadores evaluados presentan actividad en el reformado de compuestos modelos de alquitranes y el contenido de coque no presenta una correlación con la caída de actividad frente a la conversión de los compuestos modelos de alquitranes. Para correlacionar los resultados de desactivación se requiere de estudios adicionales. Con estos resultados preliminares, el catalizador de RP es uno de los más promisorios a usar en el reformado, teniendo en cuenta que es un residuo del mismo proceso de pirólisis/gasificación (consideraciones económicas) y que sus resultados de conversión y calidad de gas fueron aceptables comparado con los catalizadores comerciales.

#### Referencias

1) Maniatis, K., and Beenackers A., Biomass and Bioenergy, **2000**, 18, 1-4.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MONOLITOS CERÁMICOS BASADOS EN CLINOPTILOLITA PARA SU USO EN LA REMOCIÓN DE COLORANTES

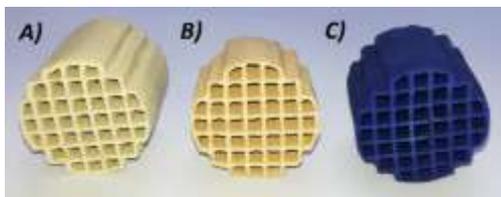
García-Carvajal Celene<sup>1\*</sup>, Castro de Souza Vanessa<sup>1</sup>, Villarroel-Rocha Jhonny<sup>1</sup>, Sapag Karim<sup>1</sup>.

Laboratorio de Sólidos Porosos, INFAP-CONICET, Universidad Nacional de San Luis, Avenida Ejército de los Andes 950 – CP: 5700 – San Luis – Argentina

\*celene.garcia@gmail.com

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que poseen una estructura microporosa bien definida, razón por la cual son muy utilizadas a nivel industrial como tamices moleculares, catalizadores y adsorbentes<sup>1-3</sup>. Las zeolitas pueden ser sintéticas o naturales, donde estas últimas son abundantes y de bajo costo. El problema en la aplicación de estos materiales es su uso en forma de polvo, que genera dificultades en su manejo y extracción del medio donde se las está utilizando<sup>4</sup>. Una alternativa para aprovechar sus propiedades es incorporarlas en una matriz cerámica estructurada. En este trabajo, se muestra el desarrollo de monolitos cerámicos conformados con disposición tipo panal de abeja, sintetizados a partir de la zeolita natural clinoptilolita, denominados MCCI.

Para la obtención de los MCCI se mezcló en seco zeolita clinoptilolita (por sus propiedades absorbentes), arcilla bentonítica (por su propiedad plástica) y alúmina (como cuerpo cerámico), y se adicionó aproximadamente un 38% de agua para obtener una pasta cerámica con propiedades reológicas adecuadas y mediante la técnica de extrusión se obtuvieron monolitos en verde con geometría honeycomb, posteriormente se secaron a temperatura ambiente por 24 h y finalmente fueron calcinados a 575 °C por 1 h. El MCCI obtenido fue caracterizado mineralógica, estructural, textural y mecánicamente con el fin de evaluar sus propiedades. Finalmente, se realizaron pruebas preliminares de remoción de naranja de metilo (NM) y azul de metileno (AM) en las cuales se encontró un valor promedio de capacidad de remoción de 10 mg AM por gramo de MCCI.



**Figura 1.** A) Monolito en verde (antes del tratamiento térmico), B) MCCI calcinado a 575°C, C) MCCI después de los ensayos de remoción de AM.

#### REFERENCIAS

- 1) Van Speybroeck., *Chem Soc Rev.* **2015**, 44(20), 7044–7111.
- 2) Rida, K., *Applied Clay Sci.*, **2013**, 83, 99–105.
- 3) Sarma, G., *Sep. Sci. & Tech.*, **2011**, 46(10), 1602–1614.
- 4) Ávila, P., *Chem. Eng. J.*, **2005**, 109, 11-36.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DINÁMICA DE ADSORCIÓN DE LA CIPROFLOXACINA EN SUELOS DE CULTIVO DE FLORES EN CORRIENTES

Garrafa María Victoria<sup>1</sup>, Profeta Mariela Ines<sup>1</sup>, Jorge María Josefa<sup>1</sup>, Jorge Lilian Cristina<sup>2</sup>, Delfino Mario Raul<sup>3</sup>, Monzón Celina<sup>3</sup>, Romero Jorge Marcelo<sup>1</sup> y Jorge Nelly Lidia<sup>1</sup>.

UNNE, FaCENA, Área de Química Física, LabInTam, Av. Libertad 5460, Corrientes, Argentina.

UNNE, Facultad de Ciencias Veterinarias. Sargento Cabral 2139, Corrientes, Argentina  
nelly.jorgel@gmail.com

UNNE, FaCENA, Area de Química Analítica, Av. Libertad 5460, Corrientes, Argentina  
nelly.jorgel@gmail.com

#### Introducción

El término de contaminantes emergentes (CE) generalmente se utiliza para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos; no obstante, ahora están siendo ampliamente detectados y tienen el potencial de acarrear un impacto ecológico, así como efectos adversos sobre la salud. Los fármacos son los contaminantes emergentes más encontrados en las aguas residuales, En este trabajo se evaluó la adsorción de la ciprofloxacina sobre un suelo de cultivo de flores.

#### Resultados y Discusión

El muestreo del suelo se realizó en la Colonia Santa Rosa (CSR) perteneciente al departamento de Concepción, de cultivo de flores de la capa arable (10 cm)

Las isotermas de adsorción se determinaron mediante ensayos de adsorción en batch. Para ello se pusieron en contacto 1 g de suelo seco con 30 mL de cloruro de sodio y cloruro de calcio 0,01 M con concentraciones de 0,0; 0,5; 1,0; 2,5 y 10 mg/L de CE, todo ello por triplicado. Suspensiones de las soluciones se mezclarán continuamente, durante el tiempo de equilibrio, encontrado previamente para cada CE en un agitador orbital a temperatura ambiente. Después de la agitación, serán separadas la fase sólida de la acuosa mediante filtración al vacío. Del sobrenadante se determina la cantidad adsorbida por espectrofotometría.

Las isotermas se ajustaron a la forma logarítmica de la ecuación de Freundlich ( $R^2=0,961$ ). En general, la magnitud de la adsorción fue baja,  $K_{fa}= 0,42 \pm 0,007$  y  $1/n_a=0,76 \pm 0,02$ . La desorción no es totalmente efectiva ya que queda un 64% retenido, indicando una irreversibilidad del proceso ( $K_{fd}= 0,81 \pm 0,008$  y  $1/n_d=0,89 \pm 0,009$ ,  $R^2=0,959$ ). Los valores obtenidos tras la modelización de los experimentos en este trabajo suponen la primera base para el establecimiento de futuras estrategias de producción en zonas con bajos contenidos de materia orgánica. Las isotermas de adsorción dan cuenta de una fracción ligada irreversiblemente, hecho que concuerda con la elevada histéresis que se evidencia posteriormente en el proceso de desorción.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DEGRADACIÓN DE DICLOFENAC EMPLENADO $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ SINTETIZADAS POR EL MÉTODO DE AUTOCOMBUSTIÓN.

Gerbardo M. Verónica<sup>1</sup>, Elías Verónica R.<sup>1</sup>, Mendieta Silvia N.<sup>1</sup> y Crivello Mónica E.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ – UTN – CONICET. Facultad Regional Córdoba. Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, S/N, X5016ZAA, Córdoba, Argentina.

[mgerbaldo@frc.utn.edu.ar](mailto:mgerbaldo@frc.utn.edu.ar); [veronicagerbaldo@gmail.com](mailto:veronicagerbaldo@gmail.com)

**Introducción.** Los compuestos farmacéuticos son subclases de contaminantes emergentes que se han detectado en aguas superficiales y residuales en todo el mundo. Recientemente se ha demostrado la presencia de fármacos en la cuenca del río Suquía, en la provincia de Córdoba, Argentina; como elatenolol, carbamazepina y diclofenac detectados con mayor frecuencia [1]. Las ferritas con estructura de espinela como la  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  exhiben propiedades catalíticas y estabilidad estructural que las vuelven atractivas para ser empleadas en procesos fotocatalíticos como tecnologías alternativas para el tratamiento de aguas con presencia de dichos contaminantes. En el presente trabajo se presenta la síntesis y caracterización de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  por el método de autocombustión para ser utilizadas en la degradación fotocatalítica de diclofenac sódico empleando una lámpara Uv-germicida y  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante.

**Resultados y Conclusiones.** El catalizador sólido se sintetizó por el método de auto combustión. Dos soluciones de sales de Co y Fe fueron disueltas con ácido cítrico a 80 °C y el pH ajustado en 7 con  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 35% P/P. Luego de un proceso de secado y calentamiento se generó la autocombustión, calcinándose posteriormente durante 2 h a 300 °C [2]. Se obtuvo un sólido de ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  observado el patrón del mismo por difracción de rayos X, el área superficial obtenida fue 56,85  $\text{m}^2/\text{g}$ . La ferrita sintetizada presento una morfología tipo de escamas, observado por microscopía electrónica de barrido. La evaluación catalítica fue llevada a cabo en un sistema con recirculación de 500 mL de capacidad y una fuente de luz Uv-germicida. Se empleó una solución de 40 ppm de diclofenac sódico, 0,1 g de catalizador y 0,6 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El seguimiento de los productos y subproductos de reacción se realizó mediante espectroscopía Uv-visibe. Se obtuvo la degradación total del diclofenac sódico en los primeros 15 minutos de reacción y la posterior degradación de los subproductos durante los 240 minutos de reacción. El consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  seguido por el método de titulación iodométrica modificada fue del 97% en 4 horas de reacción. No se observó lixiviado de iones Fe medido con el método de la fenantrolina, lo que indica la estabilidad de la ferrita sintetizada [3].

#### Referencias

- 1) M. E. Valdés, M. V. Amé, M. de los A. Bistoni, and D. A. Wunderlin, *Sci. Total Environ*, **2014**, 472,389–396.
- 2) Z. Yue, J. Zhou, L. Li, H. Zhang, and Z. Gui, *J. Magn. Mater.*, **2000**, 208, 55–60.
- 3) M. V. Gerbaldo, S. G. Marchetti, V. R. Elías, S. N. Mendieta, and M. E. Crivello, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2021**, 166, 237–247.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMPLEANDO COMPUESTOS DE ARCILLA-BIOPOLÍMERO MEDIANTE ADSORCIÓN

Geuna, Antonela<sup>1</sup>, Álvarez, Mariana<sup>2</sup> y Satti, Angel J.<sup>3</sup>

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca, 8000, Argentina.

[1antonela.geuna@uns.edu.ar](mailto:antonela.geuna@uns.edu.ar) [2alvarezm@criba.edu.ar](mailto:alvarezm@criba.edu.ar) [3angel.satti@uns.edu.ar](mailto:angel.satti@uns.edu.ar)

**Introducción.** Las mezclas compuestas de arcillas y quitosano (Q) pueden ser utilizadas como descontaminantes, debido a la combinación de las propiedades que presentan ambos componentes por separado. La montmorillonita (MMT), mineral arcilloso laminar con carga superficial negativa, posee la capacidad de expandirse e incorporar agentes catiónicos por adsorción interlamilar y/o superficial. El Q, que es el segundo polímero natural más abundante, posee carácter catiónico dependiendo del pH, posibilitando su intercalación entre las capas de MMT. En este trabajo se evalúa la capacidad de un compuesto de MMT con Q de bajo peso molecular (27000 g/mol, obtenido con irradiación gamma), de adsorber dos colorantes modelo (Calmagita (C), aniónico y Azul de Metileno (AM), catiónico). Se empleó un material preparado con una relación en masa MMT:Q 2:1 (2M1Q27)<sup>1</sup> y soluciones de ambos colorantes, a diferentes pH en el intervalo 4-10, y con diferentes masas de adsorbente (7,5, 15 y 30 mg).

**Resultados y Conclusiones.** El material preparado presenta una notoria capacidad de adsorción de C, que aumenta con la disminución del pH (Figura 1), probablemente debido a interacciones electrostáticas entre el colorante aniónico y el Q protonado expuesto superficialmente. Para el caso del AM, no se observaron cambios significativos en su capacidad de adsorción en el rango de pH estudiado.

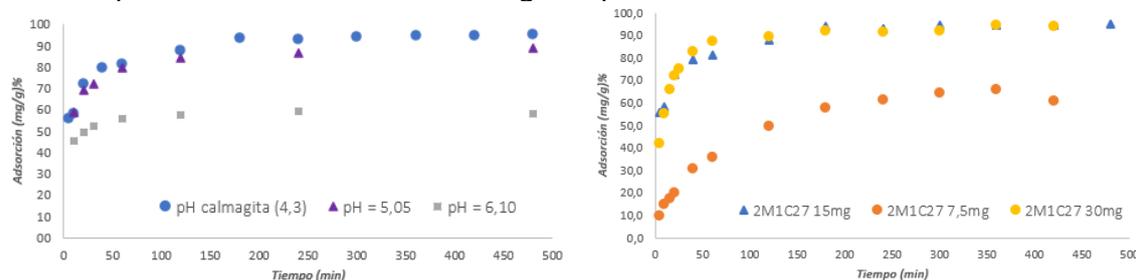


Fig 1. Adsorción de C con 2M1Q27 a distintos pH. Fig 2. Adsorción de C variando la masa de 2M1Q27.

Cuando se varió la masa de adsorbente empleada (Figura 2), se observó una cinética similar de adsorción para las experiencias con mayor masa (15 y 30 mg), del orden de 95% a las 4 h de reacción. Con 7,5 mg se logró una adsorción del 60%. De esta manera se evaluó, de manera exitosa, la capacidad de adsorción de dos colorantes sobre el compuesto a distintos pH y empleando distintas masas de material.

#### Referencias

- 1) Geuna, A., Andreucetti, N., Acebal S., Alvarez, M., Satti, A. (2019) XIII Simposio Argentino de Polímeros.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CINETICA DE ADSORCION DE LA DELTAMETRINA EN SUELO DE CULTIVO DE FLORES

Gimenez Liliana Ines<sup>1</sup>, Profeta Mariela Ines<sup>1</sup>, Jorge Maria Josefa<sup>1</sup>, Jorge Lilian Cristina<sup>2</sup>, Romero Jorge Marcelo y Jorge Nelly Lidia<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>UNNE, Area de Química Física, LabInTam, Av. Libertad 5460. Corrientes, Argentina

<sup>2</sup>UNNE, Facultad de Ciencias Veterinarias, Sargento Cabral 2139, Corrientes, Argentina  
Nelly.jorge@gmail.com

#### Introducción

Los mecanismos sortivos del suelo (adsorción y desorción) determinan la distribución de los contaminantes del suelo y por ende su presencia en distintos compartimentos ambientales, influyendo sobre el transporte y degradación de estos. En este trabajo se estudia la cinética de adsorción de la deltametrina (D) en un suelo de cultivo de flores de la zona norte de la provincia de Corrientes en la localidad de Santa Rosa. Estudios preliminares mostró que el proceso de adsorción es relativamente rápido en una primera fase, alcanzando un pseudoequilibrio en pocas horas.

#### Resultados y Conclusiones

Los estudios cinéticos se llevaron a cabo en tubos de centrifuga de 50 mL. La solución se colocó en un baño termostático. Todos los experimentos por lotes duraron aproximadamente 48 hs y las muestras se tomaron a intervalos de tiempo predeterminados. Se emplearon cuatro concentraciones iniciales de D preparados con cloruro de calcio 0,01 M, necesario para mantener la fuerza iónica de la solución, cada concentración se ensayó por triplicado para cada sistema para el estudio del efecto de concentración inicial sobre la adsorción. Se probaron varios modelos cinéticos de Pseudo Primer Orden, de Pseudo Segundo Orden, de Elovich, el de Avrami, la potencia fraccional y de dos modelos de Difusión Intrapartícula y de película o laminar con el fin de establecer qué modelo predice con mayor exactitud la cinética de adsorción

El modelo que mejor describe la cinética de adsorción es el de potencia fraccionaria (Freundlich modificado). Por ello podemos decir que el mecanismo controlante de la velocidad de adsorción es la reacción de adsorción de la D en el suelo y no la transferencia de masa. Con base a lo anterior, y analizando el ajuste de los datos a la ecuación de difusión intrapartícula, es razonable asumir que en esta etapa del proceso puede existir un mecanismo inicial predominante tanto de naturaleza química como un mecanismo de difusión de película.

Existe una buena correlación entre los datos predichos por el modelo y los datos experimentales, por lo que se puede asumir también que éste puede ser un modelo adecuado para describir los sistemas en estudio. Esta ecuación es empírica y, por lo tanto, su uso no aporta información sobre el mecanismo de retención. Sin embargo, si se observa una tendencia del modelo a ajustar los datos experimentales en etapas tempranas del proceso de adsorción de D, indica que un mecanismo basado en cinética de reacción puede controlar el proceso de adsorción.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### BIOADSORCIÓN DE COLORANTES TEXTILES MEDIANTE EL USO DE CASCARILLA DE SOJA

Giordano Enrique David Victor

Instituto de Procesos Biotecnológicos y Químicos (CONICET-UNR). Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. Universidad Nacional de Rosario. Suipacha 570, (2002 RLK). Rosario. Argentina  
giordano@iprobyq-conicet.gob.ar

#### Introducción

Biomasa es el término utilizado para describir toda la materia producida biológicamente. La importancia de la biomasa reside en que ésta constituye una fuente de materia prima sustentable a partir de la cual se puede aprovechar y utilizar en reemplazo de materiales poliméricos derivados de la industria petroquímica. Bajo este concepto, Argentina se ubica como tercer productor a nivel global del grano de soja, cuyo procesamiento produce 3 millones de toneladas de residuo de cascarilla de soja (CS). La bioadsorción estudia la capacidad que tienen ciertos tipos de biomasa para adsorber moléculas en solución. Por este motivo, es fundamental reemplazar adsorbentes de costos muy elevados mediante la utilización de bioadsorbentes sustentables y de bajo costo, tal como la CS, cuya aplicación tecnológica es de sumo interés para procesos de tratamiento en efluentes producidos por diferentes industrias (textiles, curtiembres, minería, etc.). En consecuencia, se pretende solucionar 2 problemas a escala industrial de manera simultánea, es decir, se utiliza, y se trata en una sola etapa, dos residuos industriales (efluentes con colorantes textiles, y cascarilla de soja) con un alto impacto ambiental considerable.

#### Resultados y conclusiones

Para evaluar la capacidad adsorbente de la Cascarilla de Soja, se estudió como colorante textil modelo de uso industrial al Azul Reactivo 21 (RB21) perteneciente a la familia de "colorantes reactivos", muy utilizados en las industrias de teñidos de telas. Los estudios y condiciones realizados, tales como isothermas y cinéticas de adsorción, así como también la termodinámica del proceso de adsorción arrojaron como resultados una capacidad máxima de adsorción de 149 mg/g, tiempo de adsorción de 4 hs, y una termodinámica de adsorción endotérmica. Se aplicaron diferentes modelos matemáticos, y el que mejor ajustó a los datos experimentales fue el modelo de Hill y el de Elovich, para las isothermas y la cinética de adsorción, respectivamente. Además, se han realizado ensayos de adsorción en columna de lecho empacado utilizando diferentes variables tales como: altura, masa del adsorbente, flujo, y concentración del colorante. Los resultados mostraron que las curvas de rupturas obtenidas durante la adsorción en columna fueron representadas por el modelo modificado de la curva de dosis-respuesta, obteniéndose un porcentaje de remoción del colorante del 94.4%, utilizando las siguientes condiciones: flujo = 1 mL/min, altura del lecho = 10 cm, masa CS = 2 g, y concentración inicial de RB21 = 400 mg/L. Es posible concluir que la utilización de CS como lecho adsorbente en columna puede resultar como un reemplazo económico del carbón activado para efectuar la remoción de colorantes textiles.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIOS DE DESORCIÓN Y COMBUSTIÓN DE HOLLÍN Y COVS SOBRE CATALIZADORES DE MALLAS METÁLICAS APILADAS

Godoy María Laura, Banús Ezequiel D., Miró Eduardo E. y Milt Viviana G.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET),  
Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.  
mgodoy@fiq.unl.edu.ar

**Introducción:** El filtro catalítico de partículas diésel es una de las técnicas más eficientes para la eliminación del material particulado y compuestos orgánicos volátiles provenientes de motores diésel. Se han obtenido resultados prometedores del catalizador compuesto por óxidos de Co y Ce depositado en monolitos de mallas metálicas de acero AISI 304 para el tratamiento del hollín y COVs. En este trabajo se realizaron análisis de TGA del catalizador Co,Ce en polvo en contacto íntimo con el hollín, donde se incorporaron dos diferentes COVs, *n*-hexano y tolueno, con el fin de analizar los procesos de desorción, evaporación y combustión. Para ello, se utilizaron dos métodos: (1) calentamiento en aire desde 25 a 600 °C a una velocidad de 10 °C/min y (2) calentamiento desde 25 a 600 °C, isoterma a 600 °C por 10 min y enfriamiento hasta 25 °C en atmósfera de N<sub>2</sub>, seguido de idéntico tratamiento térmico en aire. Los resultados se complementaron con experimentos de DSC.

**Resultados:** Los perfiles de TGA (*método 1*) presentaron una caída abrupta de masa antes de los 60 °C para el *n*-hexano y cerca de los 100 °C para el tolueno, atribuidos a la evaporación de H<sub>2</sub>O y COVs. También mostraron una leve pérdida de masa entre 350 y 600 °C correspondiente a la combustión de hollín en aire. Con el *método 2*, para el *n*-hexano se observaron dos zonas de caída de masa durante el tratamiento en N<sub>2</sub>: una a T < 200 °C, correspondiente a la desorción-evaporación del COV, y otra a mayor T (300 – 600 °C) que indica que el hollín se quema parcialmente en ausencia de O<sub>2</sub> (g). Se observó un comportamiento similar con tolueno.

Para completar los resultados de TGA, se evaluó la misma muestra de Co,Ce en polvo en contacto íntimo con hollín con el agregado de solventes *n*-hexano y tolueno en aire (*método 1*). En el caso de *n*-hexano, apareció un pico endotérmico a 69 °C debido a la desorción del solvente y uno exotérmico a 456 °C correspondiente a la combustión de hollín, acorde con los resultados de TGA. A 250 – 300 °C apareció una pequeña señal exotérmica debido a la combustión de HC adsorbidos o SOF. Cuando se incorporó tolueno en la muestra, apareció una señal a 111 °C debido a la desorción-evaporación del COV, una señal pequeña y ancha exotérmica a 300 °C que podría indicar la combustión del tolueno no evaporado y/o HC adsorbidos (o SOF), y un pico a 456 °C que corresponde a la combustión del hollín, en concordancia con los perfiles de TGA.

**Conclusiones:** Cuando se incorporan el hollín y COV mediante una suspensión a las estructuras de mallas metálicas, ocurren tres procesos: la desorción-evaporación del COV, combustión catalítica del COV y combustión catalítica del hollín. Esto permite un mejor entendimiento de los procesos que ocurren durante ensayos de TPO tendientes a emular en laboratorio los procesos que ocurren en un filtro catalítico de partículas diésel.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS POLIFENOLICOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA VITIVINÍCOLA MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Romina Goenaga<sup>1</sup>, Alejandra Diez<sup>1</sup> y Mariana Alvarez<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> INQUISUR-Dpto. de Qca., Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina  
[alvarezm@criba.edu.ar](mailto:alvarezm@criba.edu.ar)

#### Introducción

Las aguas provenientes del lavado de las bodegas contienen esencialmente azúcares, ácidos orgánicos, polialcoholes, polifenoles, etc. Estos compuestos fenólicos provienen de la extracción de la piel, la pulpa y de las semillas de las uvas y pueden causar un daño ambiental significativo si se liberan sin tratamiento en el medio ambiente, siendo estos compuestos particularmente resistentes a la degradación. Entre los diferentes procesos para el tratamiento de estos contaminantes, se destacan los procesos de oxidación avanzada basados en radicales sulfato (POA-RS) debido a su alta eficiencia. Los radicales sulfato producidos a través de la activación y/o descomposición de aniones persulfato (PS,  $S_2O_8^{2-}$ ) y peroximonosulfato (PMS,  $HSO_5^-$ ) pueden degradar los compuestos orgánicos de manera lenta. Por lo tanto, el uso de catalizadores heterogéneos es importante para su activación. Por esto, el objetivo de este trabajo es obtener catalizadores metálicos de Co soportados sobre materiales mesoporosos MCM-41. Se evaluó la actividad catalítica de los mismos en la degradación oxidativa de ácido cinámico (AC), compuesto polifenólico presente en aguas de lavado de bodegas vitivinícolas, a través de POA-RS en fase heterogénea.

#### Resultados

Se sintetizaron tres lotes del catalizador Co/MCM-41. Por medio de DRX y TEM se corroboró la estructura hexagonal mesoporosa del soporte MCM-41. Mediante espectroscopia de absorción atómica se cuantificó la carga de cobalto de los catalizadores preparados, obteniendo los siguientes resultados: 2,62%, 1,23% y 4,19% en los respectivos lotes de síntesis. La efectividad de la impregnación metálica con el soporte se corroboró por espectroscopia FT-IR. Los ensayos de estabilidad de los catalizadores se realizaron a distintos pH, encontrando que a pH 7 el lixiviado de iones Co fue < 10%, alcanzando valores superiores a pH 3. Las reacciones se realizaron en cuba de vidrio termostatazada a 30 °C, con PMS como agente oxidante. Se ajustaron los parámetros óptimos de reacción (relación de catalizador: oxidante: contaminante). La degradación del AC se siguió por espectrometría UV-Visible, controlando la disminución de las bandas principales a  $\lambda = 210$  y 272 nm. La mayor degradación de AC se alcanzó con el catalizador de mayor carga metálica de Co, en términos de la importante baja de la intensidad de las bandas UV del AC a los 240 minutos de reacción. Se realizaron además experiencias con agentes atrapadores de radicales, para identificar las principales especies radicalarias responsables de la degradación.

#### Conclusiones

Los catalizadores de Co soportados resultaron activos hacia la generación de RS a partir de PMS, siendo el más activo el material con mayor carga metálica. Se logró degradar el AC a pH 7, con buena eficiencia y bajo lixiviado metálico.



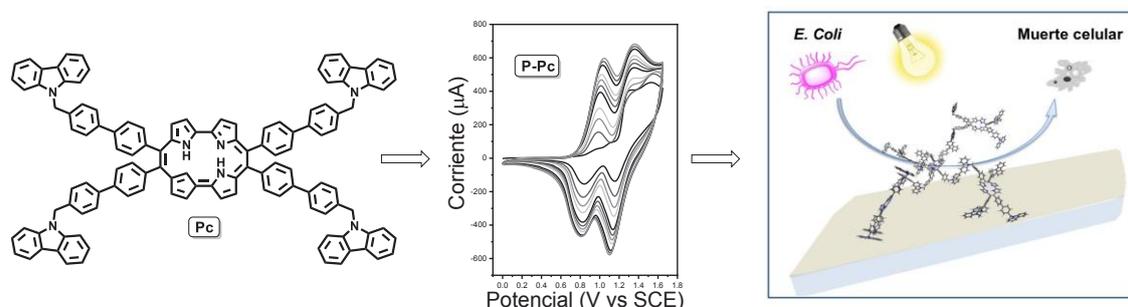
## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SUPERFICIES POLIMÉRICAS AUTOESTERILIZANTES Y ANTIMICROBIANAS BASADAS EN PORFICENOS.

González López Edwin<sup>1</sup>, Santamarina Sofía<sup>1</sup>, Durantini Javier<sup>2</sup>, Macor Lorena<sup>2</sup>,  
Gervaldo Miguel<sup>2</sup>, Otero Luis<sup>2</sup>, Durantini Edgardo<sup>1</sup> y Heredia Daniel<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>IDAS-CONICET, <sup>2</sup>IITEMA-CONICET, Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto. Río Cuarto, (CP X5804BYA) Córdoba, Argentina.  
dheredia@exa.unrc.edu.ar

Las infecciones intrahospitalarias, también conocidas como infecciones nosocomiales, constituyen un importante problema de salud en la actualidad y generan un aumento sustancial en los costos sanitarios [1]. Los factores que facilitan la propagación de este tipo de infecciones son el agua con carga bacteriana y la transmisión de microorganismos por contacto con superficies contaminadas. Por lo tanto, el desarrollo de recubrimientos antimicrobianos y superficies autoesterilizantes es crucial para controlar y disminuir las infecciones nosocomiales. Una alternativa para combatir esta problemática es la inactivación fotodinámica (PDI) de microorganismos mediante la implementación de fotosensibilizadores inmovilizados a una superficie [2].



En el presente trabajo se diseñó y sintetizó un fotosensibilizador basado en porfígeno (**Pc**), el cual fue sustituido periféricamente con cuatro grupos bencil-carbazol. La oxidación electroquímica de estas unidades mediante voltametría cíclica llevó a la formación de películas poliméricas fotoactivas (**P-Pc**). Los núcleos de porfígenos embebidos en la matriz polimérica retuvieron las propiedades espectroscópicas de **Pc**. Estudios fotodinámicos demostraron que estas superficies poseen la capacidad de producir oxígeno molecular singlete bajo irradiación con luz visible. La PDI mediada por **P-Pc** se investigó *in vitro* en *Escherichia coli*. Cuando se depositó una suspensión celular en la superficie, se encontró una reducción mayor del 99,997 % de la viabilidad celular. Además, **P-Pc** ofrece la posibilidad de recuperarse y reutilizarse una vez terminado el tratamiento. Así, **P-Pc** se convierte en un prometedor recubrimiento para controlar la proliferación bacteriana preservando ambientes estériles.

#### Referencias

- 1) Jenkins, D. R., *Medicine*, **2017**, 45, 629-633.
- 2) Spagnul, C.; et al., *J. Photochem. Photobiol. B*, **2015**, 150, 11-30.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE CARBÓN ACTIVADO SOMETIDO A FUNCIONALIZACIÓN ÁCIDA

Gómez González, Naila<sup>a</sup>, Pereira, M. Fernando<sup>b</sup>, Cadus, Luis E.<sup>a</sup>, Morales, María R.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis - CONICET, San Luis, Argentina.

<sup>b</sup> Laboratory of Separation and Reaction Engineering -Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal.

\* E-mail: [naila.gomez.gonzalez@gmail.com](mailto:naila.gomez.gonzalez@gmail.com)

Los materiales de carbono son ampliamente utilizados en catálisis, ya sea como soportes o como catalizadores. La naturaleza y concentración de grupos funcionales en sus superficies, es relevante, ya que pueden actuar como sitios de anclaje para las fases activas o pueden ser los sitios activos para reacciones catalíticas específicas. En este contexto los grupos funcionales oxigenados son los más importantes [1].

Carbón activado comercial (CA) fue sometido a funcionalización ácida empleando un ácido fuerte ( $\text{HNO}_3$ ) a diferentes temperaturas de reacción; y uno débil ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ); con el objetivo de modificar su fisicoquímica superficial, asociado a la presencia y contenido de diferentes grupos funcionales oxigenados. El área superficial específica del CA disminuyó con las funcionalizaciones con  $\text{HNO}_3$ , en un 20,6% y 16,3%, mientras que con  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  sólo un 4,8%. La presencia de grupos funcionales fue determinada por FT-IR. En todos los carbones se observaron bandas correspondientes a grupos carboxílicos, fenólicos, carbonilos y lactónicos. La intensidad de estas bandas aumentó en los carbones funcionalizados con respecto a CA; particularmente en los carbones funcionalizados con  $\text{HNO}_3$  (CAN) respecto del funcionalizado con  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (CAC). Mediante el Análisis de Descomposición Térmica la evolución de las señales de CO, permitió confirmar la presencia de grupos fenoles y carbonilo, que se descomponen a altas temperaturas, mientras que la señal  $\text{CO}_2$  confirmó la presencia de grupos carboxílicos que se descomponen a bajas temperaturas [2]. Las áreas de las señales de descomposición tanto de CO como  $\text{CO}_2$  para los carbones CAN fueron mayores que para el carbón CAC, en línea con lo observado por FT-IR. Desde el Test de Descomposición de Isopropanol se determinó en CA la presencia de sitios ácidos débiles de Lewis. Para los carbones CAN la acidez superficial incrementa notoriamente, mientras que para el carbón CAC, la superficie se vuelve menos ácida, debido al incremento de sitios básicos, los cuales no fueron detectados ni en CA, ni en los carbones CAN. De forma general se logró modificar la química superficial del CA, observándose que  $\text{HNO}_3$  permite introducir un mayor número de grupos funcionales oxigenados que  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , sin una influencia notoria de la temperatura del tratamiento. Ambos ácidos le otorgaron al CA características ácido-base superficiales diferentes, que modificarán el comportamiento catalítico de estos materiales.

#### Referencias

- [1] Mager, N., Meyer, N., Léonard, A. F., Job, N., Devillers, M., Hermans, S., Applied Catalysis B Environmental. 2014, 148, 424-435.  
[2] Pereira, M. F. R. Modification of the surface chemistry of AC. Carbon. 1999, 37, 1380.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACIÓN DE Co/CeO<sub>2</sub> Y Co/ZrO<sub>2</sub> MEDIANTE ESPECTROSCOPIA LASER RAMAN EN CONDICIONES IN SITU

Gómez Leticia<sup>1</sup>, Munera John<sup>2</sup> y Boix Alicia<sup>3</sup>.

Facultad de Ingeniería Química (UNL)-INCAPE. Santiago del Estero 2829 (Santa Fe)  
legomez@fiq.unl.edu.ar

**Introducción:** La caracterización de catalizadores mediante espectroscopia Laser Raman (LRS) en condiciones *in situ* constituye una poderosa herramienta que permite estudiar las transformaciones que experimenta un catalizador al encontrarse bajo condiciones de reacción. Se estudiaron catalizadores Co/CeO<sub>2</sub> y Co/ZrO<sub>2</sub>, activos en la reacción de Oxidación Preferencial de CO (COPrOx).

**Resultados y Conclusiones:** Mediante LRS fue posible identificar a 25 °C las bandas características de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a 196, 480, 522, 620 y 685 cm<sup>-1</sup> en los dos catalizadores. Además se observó la banda principal de CeO<sub>2</sub> a 460 cm<sup>-1</sup> en Co/CeO<sub>2</sub> (Fig. 1A) y las señales características del ZrO<sub>2</sub> monoclinico en Co/ZrO<sub>2</sub> (no mostrada). Se registraron espectros a diferentes temperaturas que permitieron observar la transformación de estas especies. Se puede observar que las bandas correspondientes a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comienzan a disminuir a 350°C, lo cual indica que esta especie se mantiene oxidada durante el rango de temperatura estudiada. Por otro lado los catalizadores fueron evaluados en la reacción COPrOx en un reactor convencional de lecho fijo, resultando Co/CeO<sub>2</sub>, el más activo (Fig. 1 B).

Se pudo comprobar que el CeO<sub>2</sub> es mejor soporte que el ZrO<sub>2</sub> para esta reacción ya que se acelera el intercambio superficial entre especies oxidadas y reducidas debido a la mayor movilidad del oxígeno de la estructura del CeO<sub>2</sub> y la formación de vacancias. El proceso Ce<sup>4+</sup>/Co<sup>2+</sup> - Ce<sup>3+</sup>/Co<sup>3+</sup> actúa como un efecto buffer por el que Co<sup>3+</sup> que es la especie activa en la reacción, se encuentra siempre presente, aun en atmósfera reductora.

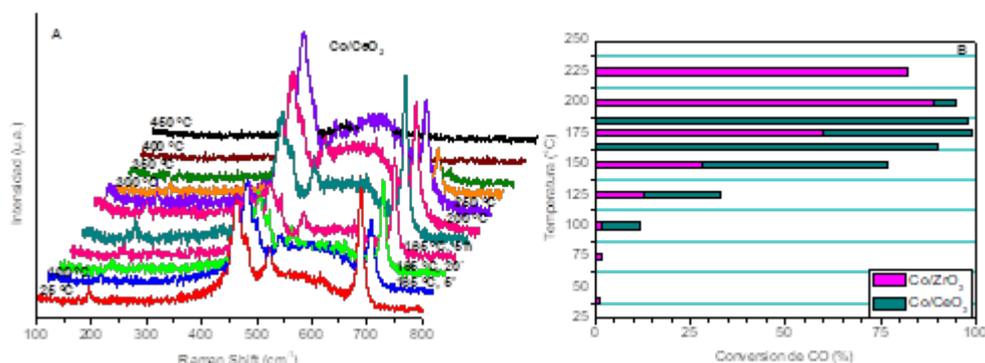


Figura 1. (A) Espectros Raman de Co/CeO<sub>2</sub> bajo en corriente de reacción a diferentes temperaturas. (B) Conversión de CO (%) para catalizadores Co/CeO<sub>2</sub> y Co/ZrO<sub>2</sub>. Condiciones de reacción: 1%CO, 1%O<sub>2</sub>, 40% H<sub>2</sub>, He.

La espectroscopia Laser Raman en condiciones *in situ* junto a XPS mostraron que durante la reacción ocurre en Co/CeO<sub>2</sub> un mecanismo redox, en el que la reoxidación de las especies superficiales es muy rápida.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE PROTEÍNAS DE CAPA-S SOBRE SUPERFICIES POLIMÉRICAS DE DISTINTA NATURALEZA QUÍMICA

Sofía Huggias<sup>1,2</sup>, Patricia A. Bolla<sup>1,4</sup>, María A. Serradell<sup>3,4</sup>, Mónica L. Casella<sup>1</sup>, Pablo J. Peruzzo<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> CINDECA: UNLP – CONICET CCT La Plata, Calle 47 N° 257, La Plata, Argentina;

<sup>2</sup> INIFTA: UNLP – CONICET CCT La Plata, Diag. 113 y 64 (1900), La Plata, Argentina;

<sup>3</sup> Cátedra de Microbiología, FCE, UNLP, 47 y 115, La Plata, Argentina; <sup>4</sup> UNAJ, Av. Calchaquí 6200, Florencio Varela, Argentina.

[shuggias@quimica.unlp.edu.ar](mailto:shuggias@quimica.unlp.edu.ar)

**Introducción:** Las proteínas de capa-S (SLP) se encuentran en la superficie de algunas bacterias y archaeas y, una vez aisladas, presentan la capacidad de autoensamblarse sobre diferentes superficies. La formación y estabilidad de los sistemas autoensamblados de SLP dependen fuertemente de las propiedades de la superficie: polaridad y carga superficial. Dado el interés que representan los sistemas polímero-SLP debido a sus aplicaciones bionanotecnológicas, como la síntesis *in situ* de nanopartículas metálicas soportadas<sup>1</sup>, en este trabajo se presenta el estudio de la adsorción de dos cepas (83111 y 8348) de SLP aisladas de *L. kefir* sobre partículas poliméricas (acrílicas) en dispersión acuosa de diferente composición.

**Resultados y Conclusiones:** Como se puede observar en la figura N°1, las isotermas de adsorción de las SLP sobre MB, MBH y MBA, mostraron un comportamiento diferente según la combinación proteína/superficie utilizada (M:metacrilato de metilo; B: acrilato de butilo; H: metacrilato de 2-hidroxietilo; A: ácido acrílico). Los resultados muestran que al incorporar grupos polares con capacidad de formar puentes de hidrógeno se produce un aumento de la cantidad de proteína SLP adsorbida (Cs), como puede verse al comparar las superficies MBH con MB. En adición, las partículas poliméricas con mayor densidad de carga superficial por incorporación de grupos carboxílicos (MBA) presentaron la mayor cantidad de proteína adsorbida. Las constantes (K) obtenidas producto del ajuste Langmuir-Freundlich de las isotermas confirmaron las tendencias descritas en base a las isotermas. Esto sugiere que en las condiciones de ensayo utilizadas existe una contribución importante de interacciones de puente de hidrógeno e iónicas en el fenómeno de adsorción de esta proteína.

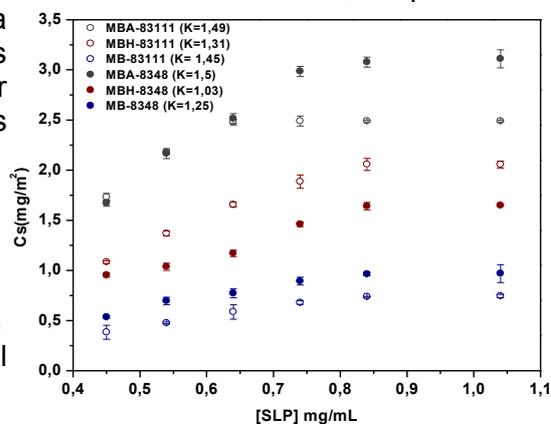


Figura N°1-Isotermas de adsorción

#### Referencias

- 1) Huggias S., Bolla P.A., Serradell M.A., Casella M., Peruzzo P.J. *Langmuir*, **2020**, 36, 1201-1211.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ALEACIONES DE Mg COMO POTENCIALES IMPLANTES TEMPORARIOS: MODIFICACION SUPERFICIAL PARA CONTROLAR LA DEGRADACION.

Katunar Maria Rosa<sup>1</sup>, Moreno Julieta<sup>1</sup>, Tano de la Hoz Maria Florencia<sup>1</sup> y Ceré Silvia<sup>1</sup>.

1-INTEMA-Div. Electroquímica Aplicada (CONICET-UNMDP)  
mkatunar@fi.mdp.edu.ar

El magnesio (Mg) y sus aleaciones han sido ampliamente explorados como posibles materiales para implantes biodegradables en aplicaciones biomédicas; en áreas ortopédica (dispositivos de fijación) y cardiovascular (stents). Sin embargo, la rápida corrosión de las aleaciones de Mg y la liberación de H<sub>2</sub> como producto de reacción en condiciones fisiológicas ha retrasado su introducción para aplicaciones terapéuticas. El presente trabajo se centra en el comportamiento bioactivo de la aleación de Mg AZ91 y la realización de modificaciones de la superficie para su posible aplicación como implantes temporales en el área ortopédica y su caracterización superficial. Para modificar la superficie se utilizaron métodos electroquímicos que consistieron en el anodizado del material en solución de hidróxido de potasio a diferentes concentraciones (0.1 mol/L y 5 mol/L). Se realizaron en dos condiciones: a tiempo cero y luego de una semana de inmersión en fluido corporal simulado (SBF, del inglés simulated body fluid), para estudiar la evolución de los sistemas en el tiempo. Se llevó a cabo la caracterización superficial por microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia Raman y ensayos de rugosidad. De la caracterización por MEB, se observa que luego de ambos tratamientos de anodizado las superficies de AZ91 se encuentran casi completamente cubiertas con un óxido con la presencia de poros y/o grietas sobre la película formada. Luego de una semana en SBF la muestra anodizada en KOH 0,1 mol/L presenta una porosidad similar a la de tiempo cero mientras que para la muestra anodizada en 5mol/L esta porosidad aumenta notablemente. Para ambos tratamientos electroquímicos luego de 7 días en SBF se puede registrar el crecimiento de aglomerados voluminosos con una morfología tipo coral con depósitos de forma acicular o escamada que podría corresponderse con la encontrada para la hidroxiapatita generada en SBF *in vitro*. El análisis raman confirmó la formación de Mg(OH)<sub>2</sub>, demostrando que hay degradación en contacto con agua, incluso en las muestras sin inmersión en SBF y luego de inmersión por 7 días en SBF, se observó una banda alrededor de los 965 cm<sup>-1</sup> característica del estiramiento simétrico de los compuestos fosfato presentes en la hidroxiapatita carbonatada (HCA) generada *in vitro*; así como también una banda en torno a los 1090 cm<sup>-1</sup> atribuida tanto al estiramiento asimétrico de los enlaces P-O de la hidroxiapatita formada como a los carbonatos presentes en la hidroxiapatita carbonatada (HCA). Luego de 7 días en contacto con SBF hay formación de compuestos relacionados a la apatita sobre las superficies analizadas, por lo que puede inferirse que las superficies podrían ser bioactivas. Con base en estos resultados, el proceso de anodizado podría considerarse un tratamiento superficial prometedor para el desarrollo de aplicaciones biomédicas basadas en la aleación AZ91.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CLUSTERS DE Cu SOPORTADOS EN TiO<sub>2</sub> EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub>

Khalil Jori<sup>1</sup>, Iria Rodriguez Arias<sup>2</sup>, David Buceta<sup>2</sup>, Arturo Lopez-Quintela<sup>2</sup>, José A. Rodríguez<sup>3</sup>, José M. Ramallo-López<sup>1</sup>, Félix G. Requejo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INIFTA, UNLP-CONICET, Diagonal 113 y 64, CP 1900, La Plata, Argentina.

<sup>2</sup> *Physical Chemistry Department, Faculty of Chemistry, and NANOMAG Laboratory, Research Technological Institute, University of Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, Spain.*

<sup>3</sup> *Brookhaven National Laboratory (BNL), Chemistry Division, US Department of Energy, Upton, NY 11973-5000, EEUU*  
Khaliljori10@gmail.com

Debido al confinamiento cuántico, los aglomerados o clusters de átomos metálicos (AQC, por Atomic Quantum Clusters) con tamaños por debajo de 1.5 nm tienen un comportamiento diferente al de las nanopartículas. Por ejemplo, debido a su tamaño, éstos aglomerados no presentan un carácter metálico y tampoco muestran un comportamiento plasmónico, como se observa en las nanopartículas de Au, Ag y Cu [1]. En el caso de los AQC se observa, en cambio, la aparición de un "band gap" HOMO-LUMO similar al de los semiconductores. Los clusters de Cu muestran propiedades catalíticas importantes para la reacción de oxidación de CO [2,3] y en la hidrogenación selectiva de olefinas y grupos carbonílicos [4]. Se espera incluso que los AQC de Cu se puedan utilizar como catalizadores en reacciones donde el cobre no suele ser activo.

En este trabajo presentamos un estudio in situ de espectroscopia de absorción de rayos X en la región cercana al borde (XANES) del sistema Cu-AQCs/TiO<sub>2</sub> utilizado como catalizador de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> en presencia de H<sub>2</sub>. Estos estudios fueron realizados en la línea ISS del National Synchrotron Light Source II (NSLS-II). Se analizan los cambios en la estructura electrónica de los AQC mediante estudios de XANES en el borde K del Cu en atmósferas de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He y en condiciones de reacción (CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>; 1:4) a diferentes temperaturas (300-700 K) para determinar la interacción de los átomos de cobre con los diferentes reactivos intentando aportar información para la comprensión de los mecanismos de reacción. Dichos experimentos, desarrollados empleando un micro reactor, mostraron que los Cu-AQCs soportados en TiO<sub>2</sub> presentan actividad para la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> en presencia de H<sub>2</sub>, produciendo metano como producto final, reacción para la que el cobre hasta el momento no ha reportado actividad según nuestro conocimiento.

#### Referencias

- [1] M. Zhou, C. Zeng, Y. Chen, S. Zhao, M. Y. Sfeir, M. Zhu and R. Jin, *Nat. Commun.*, 2016, 7, 13240.
- [2] A. Halder, L. A. Curtiss, A. Fortunelli, S. Vajda, *Perspective: Size selected clusters for catalysis and electrochemistry*, *J. Chem. Phys.* 148 (11) (2018) 110901.
- [3] S. Hirabayashi, M. Ichihashi, *Catalytic oxidation of CO with N<sub>2</sub>O on isolated copper cluster anions*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 26500-26505.
- [4] B. Yang, C. Liu, A. Halder, E. C. Tyo, A. B. F. Martinson, S. Seifert, P. Zapol, L. A. Curtiss, S. Vajda, *Copper cluster size effect in methanol synthesis from CO<sub>2</sub>*, *J. Phys. Chem. C* 121 (19) (2017) 10406-10412.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MATERIAL HÍBRIDO ÓXIDO DE GRAFENO-MICROALGAS COMO FASE SÓLIDA EFICIENTE PARA LA ADSORCIÓN DE VERDE DE MALAQUITA

Eliana Lemos<sup>1</sup>, Stela Da Silva<sup>2</sup>, Leticia Escudero<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Biotecnología Ambiental (BioTA), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas CONICET – UNCUYO, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales UNCUYO, Padre Contreras 1300 (CP 5500) Mendoza, Argentina.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Almirante Brown 52, Luján de Cuyo, Mendoza.

[elianalemos@fcen.uncu.edu.ar](mailto:elianalemos@fcen.uncu.edu.ar); [smdsil08@yahoo.com.ar](mailto:smdsil08@yahoo.com.ar); [lescudero@mendoza-conicet.gob.ar](mailto:lescudero@mendoza-conicet.gob.ar)

El verde de malaquita es un colorante ampliamente utilizado en la industria textil para la tinción de lana, seda, yute, algodón, cuero, entre otros. Es una molécula tóxica para las células de los mamíferos, pudiendo ingresar a los mismos a través de la cadena alimentaria y del agua, causando efectos mutagénicos, carcinogénicos y teratogénicos [1]. Por tal motivo, la eliminación de este colorante catiónico del ambiente es de fundamental importancia. En este sentido, las tecnologías basadas en adsorción se presentan como alternativas eficientes y de bajo costo para la remoción de contaminantes. El objetivo de este trabajo fue investigar la eficiencia de adsorción de un material híbrido óxido de grafeno-microalgas del género *Dunaliella* para la remoción de verde de malaquita desde soluciones acuosas. Se propuso así el estudio de una fase sólida conformada por un nanomaterial con elevada superficie específica y células algales con variedad de grupos funcionales presentes en su pared celular [2, 3]. El material híbrido se preparó mediante la adaptación de un procedimiento previamente publicado [4] y se caracterizó inicialmente por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). Se realizaron estudios de optimización a través de un diseño experimental de dos variables (pH y masa del material híbrido) y en tres niveles. Bajo las condiciones óptimas (pH: 7, masa de biosorbente: 25 mg), se obtuvo un porcentaje de remoción del colorante de alrededor del 96%, alcanzando una capacidad de adsorción de 48,4 mg/g. Los resultados obtenidos demuestran que el material híbrido propuesto es una fase sólida eficiente para la remoción de verde de malaquita desde soluciones acuosas y manifiesta potencial para su aplicación en matrices de mayor complejidad tales como las de efluentes derivados de la industria textil.

#### Referencias

- 1) Gupta, K., Khatri, O., *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 501, 11-21.
- 2) Khataee, A., Vafaei, F., Jannatkhah, M., *Int. Biodeterior. Biodegradation*, **2013**, 83, 33-40.
- 3) Valentini, F., Carbone, M., Palleschi, G. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, 405, 3449-3474.
- 4) K. Behl, M. Joshi, M. Sharma, S. Tandon, A. Chaurasia, A. Bhatnagar, S. Nigam. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 375, 121950.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DEGRADACIÓN CATALÍTICA DE ACIDO CINAMICO MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Loffredo Camila M.<sup>1</sup>, Dennehy Mariana<sup>1</sup> y Alvarez Mariana<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> INQUISUR-Dpto. de Qca., Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina  
[alvarezm@criba.edu.ar](mailto:alvarezm@criba.edu.ar)

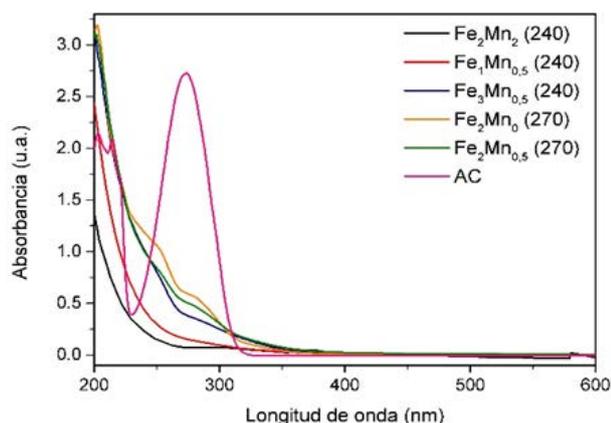
#### Introducción

Los compuestos fenólicos se encuentran presentes en algunos cuerpos de agua debido a la descarga de aguas residuales contaminadas de origen industrial, agrícola y doméstico, y en menor proporción como resultado de fenómenos naturales. Se ha demostrado que estos compuestos pueden infligir efectos graves y duraderos en humanos, animales y microorganismos, además de ser particularmente resistentes a la degradación; por esta razón es necesario encontrar técnicas adecuadas y eficaces para eliminarlos o modificarlos. En este contexto, la degradación oxidativa surge como una alternativa interesante. Esta se basa en la generación in situ de compuestos químicos con fuerte poder oxidante. El anión peroximonosulfato (PMS,  $\text{HSO}_5^-$ ) puede formar radicales  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  altamente reactivos, y su activación puede darse por diferentes iones metálicos. En este trabajo se evalúa la eficiencia de catalizadores basados en  $\text{ZrO}_2$  con diferentes cargas metálicas de Fe(III) y Mn(II) (nomenclados  $\text{Fe}_x\text{Mn}_y$ , siendo x e y las concentraciones nominales de los metales en el soporte) en la degradación catalítica de ácido cinámico (AC), empleando PMS como agente oxidante. La deposición de los iones metálicos se realizó por impregnación a humedad incipiente.

#### Resultados y Conclusiones

Los catalizadores se caracterizaron por diferentes técnicas y la evaluación catalítica se llevó a cabo sobre una solución acuosa de AC (20 ppm), a 30 °C y pH 3. El avance de la reacción se monitoreó por espectroscopía UV-Vis, siguiendo la desaparición de la banda a 279 nm (transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los aromáticos). Se realizaron experiencias control y en presencia de agentes atrapadores de radicales, para identificar las principales especies radicalarias responsables de la degradación.

Todos los catalizadores disminuyeron en gran medida la banda característica del compuesto, entre los 240 – 270 min de reacción. El catalizador monometálico de Fe resultó el menos eficiente hacia la degradación del AC (línea naranja). La presencia de Mn en los catalizadores bimetálicos mejora significativamente la degradación del sustrato contaminante, siendo  $\text{Fe}_2\text{Mn}_2$  el catalizador que ofrece la mejor actividad hacia la degradación de AC.





## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INTERCALACIÓN EFECTIVA DE IBUPROFENO EN HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES: CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LIBERACIÓN

Luengo Carina<sup>1</sup>, Crescitelli María<sup>2</sup>, López Nicolas<sup>1</sup> y Avena Marcelo<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

<sup>2</sup>Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional Del Sur, Bahía Blanca, Argentina  
cluengo@uns.edu.ar

#### Introducción:

El uso de matrices inorgánicas ha recibido recientemente una gran atención como vehículos de drogas para la liberación controlada de fármacos. Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son materiales inorgánicos biocompatibles y su estructura se basa en una red bidimensional plana compuesta de láminas de hidróxidos de iones metálicos di y trivalentes. Estos sólidos se consideran una de las matrices inorgánicas más prometedoras para la distribución de drogas farmacéuticas, debido a su bajo costo, fácil síntesis, alta carga de drogas, gran estabilidad, buena biocompatibilidad, baja citotoxicidad y aumento de la solubilidad de las drogas.<sup>1</sup> El objetivo de este trabajo fue caracterizar y estudiar las propiedades de un HDL intercalado con ibuprofeno (IBU).

#### Resultados y Conclusiones:

Se sintetizó un HDL de Mg(II) y Al(III) intercalado con ibuprofeno por el método de coprecipitación a pH 9 con una relación  $Mg^{2+}/Al^{3+} = 2$  y con 0,025 mol de fármaco. Las muestras se caracterizaron mediante DRX, FTIR, SEM, TEM, análisis térmico, movilidad electroforética y por análisis elemental de C, H, N, Cl, Mg y Al. Además, se determinó la estabilidad (por ensayos de disolución) de los mismos en medio acuoso a diferentes pH y se realizaron mediciones de la cinética de liberación de ibuprofeno a diferentes pH y en condiciones similares al fluido gastrointestinal. Los datos de cinética de liberación de ibuprofeno se ajustaron con una ecuación cinética de dos términos.

Las técnicas de caracterización utilizadas confirmaron la efectiva intercalación de ibuprofeno entre las láminas del HDL. Se estableció la siguiente fórmula teórica para el sólido:  $[Mg_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2]Cl_{0.001}(IBU)_{0.16}(OH)_{0.18} \cdot 0.74H_2O$ . El 30% del peso del sólido correspondió a ibuprofeno. La velocidad de disolución del sólido disminuyó al aumentar el pH, tanto en NaCl como en buffers fisiológicos. La velocidad de liberación del IBU intercalado mostró una dependencia lineal con el pH en NaCl. En presencia de buffers fisiológicos la velocidad dependió no solo del pH sino también del tipo de buffer usado. Los iones fosfato presentaron mayor capacidad de aumentar la velocidad de liberación. Con el uso de la ecuación cinética se pudo establecer que el 13% del contenido de IBU en el sólido estaba localizado en la superficie externa de las partículas, mientras que el resto se encontraba intercalado entre las láminas del HDL.

#### Referencias

- 1) Rives V, del Arco M, Martín C., *Appl Clay Sci.*, **2014**, 88, 239-269.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### IMPACTO DE LA MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA EN LA INTERACCIÓN METAL-SOPORTE EN EL SISTEMA CATALÍTICO Cu/ZnO

López González María K.<sup>1</sup>, Cadús Luis E.<sup>2</sup> y Morales María R.<sup>3</sup>

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET), Universidad Nacional de San Luis (UNSL)

mklopezglez@gmail.com<sup>1</sup>, luiscadus@gmail.com<sup>2</sup>, mrmorale14@gmail.com<sup>3</sup>

#### Introducción

La molienda a alta energía es un método novedoso en la síntesis de materiales. Se ha empleado en la activación de precursores de sistemas catalíticos. Catalizadores de Cu soportado en ZnO, han sido evaluados exitosamente en la reacción de hidrogenólisis de glicerol. La interacción Cu/ZnO juega un papel crucial para la actividad y estabilidad del sistema [1]. El objetivo de este trabajo es estudiar el impacto de la molienda de alta energía aplicada al ZnO en la interacción Cu-ZnO.

#### Resultados y Conclusiones

La molienda a alta energía genera un incremento del área superficial específica del soporte, produce cambios en sus propiedades ácido-base incrementando su basicidad; e introduce defectos y micro-tensiones en la red cristalina que modifican la movilidad electrónica superficial. DRX y E. Raman muestran que los cationes Cu<sup>2+</sup> pueden sustituir iones Zn<sup>2+</sup> o ubicarse intersticialmente en la red, de acuerdo a su contenido (0.2, 0.5 y 1.0% p) y tipo de soporte (ZnO-z molido y ZnO-0 sin moler). Para Cux/ZnO-z existe una migración continua de especie Cu<sup>2+</sup> en los defectos introducidos en ZnO molido con el aumento del contenido de Cu; mientras que para Cux/ZnO-0 existe un límite de inserción en 0.2% p de Cu. Desde RTP se observa para Cux/ZnO-z un aumento de la reducibilidad asociada a una mayor interacción metal-soporte, y la co-existencia de CuO/Cu<sub>2</sub>O que puede darse posiblemente en la interfaz del metal y el soporte. Esto fue corroborado por XPS, ya que se observan corrimientos de las energías de enlace de Zn 2p<sub>3/2</sub> y Cu 2p<sub>3/2</sub>, lo que es asociado a la transferencia electrónica que se da desde el soporte al metal, pudiendo reducir parte del CuO a Cu<sub>2</sub>O [2]. Contrariamente en Cux/ZnO-0, ambas técnicas (RTP y XPS) muestran una menor interacción metal-soporte, ya Cu puede interactuar sólo con los defectos nativos del soporte, cuyo contenido es menor que en el soporte molido. El efecto de la transferencia electrónica que tiene lugar en la interfaz metal-soporte en el sistema Cux/ZnO-z se sustenta en la alta dispersión metálica alcanzada debido a los pequeños tamaños de dominios metálicos de Cu (0.9-4.5 nm). Mientras que la menor interacción y la presencia mayoritaria de CuO observada en Cux/ZnO-0, se condice con los mayores tamaños de dominios metálicos de Cu (5.0-14 nm). La molienda de alta energía es una técnica medioambientalmente amigable y muy poderosa, ya que genera defectos estructurales, electroquímico e incrementa la movilidad electrónica superficial, modificando la interacción metal-soporte, lo cual podría reflejarse en la mejora de la performance del sistema catalítico en reacciones catalíticas.

#### Referencias

- 1) Vasiliadou, E.S., Eggenhuisen, T.M. P., Munnik, P.E., Appl. Catal. B, 145 (2014), pp. 108-119.
- 2) Kaskow, I., Decyk, P., & Sobczak, I. (2018). Applied Surface Science, 444, 197-207.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ENSAMBLADOS DE POLIELECTROLITOS PARA LA DETECCIÓN DE PLOMO EN AGUAS

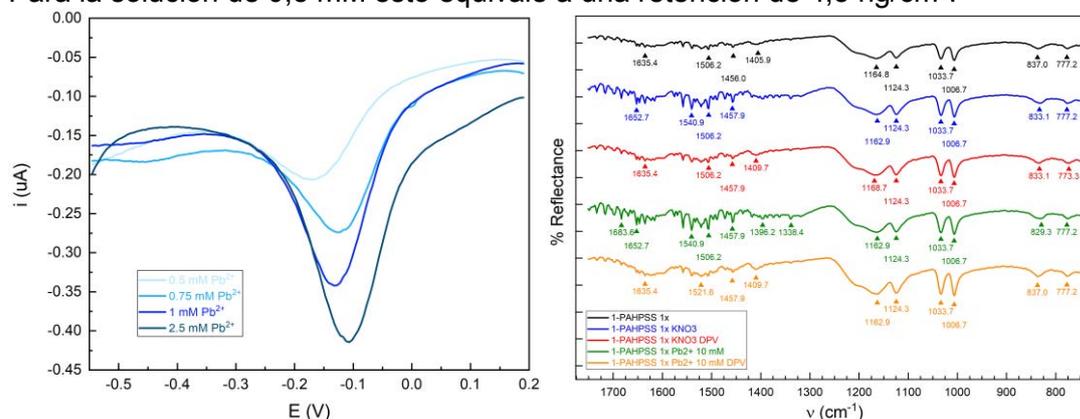
Magallanes Celeste<sup>1</sup>, Méndez De Leo Lucila y González Graciela.

INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

<sup>1</sup>celeste@qi.fcen.uba.ar

**Introducción:** La calidad de los cuerpos agua se ve amenazada por la contaminación con diversos componentes con origen en la actividad industrial entre los que se encuentran los metales pesados. Debido a su persistencia, toxicidad y bioacumulación existe la necesidad de elaborar métodos para su monitoreo y retención en matrices naturales e industriales, para lo que resulta crítico el desarrollo de interfases funcionalizadas a tal fin. En este trabajo se estudió la afinidad del ion  $Pb^{2+}$  presente en una matriz acuosa a sistemas de polielectrolitos construidos por la técnica de “drop casting” sobre electrodos serigrafiados, empleándose técnicas como voltamperometría de pulso diferencial, espectroscopía de impedancia y Reflexión Total Atenuada (ATR).

**Resultados y Conclusiones:** Para la construcción de la funcionalización, se utilizaron polialilamina (PAH) y poliestirensulfonato (PSS) como polímeros conductores con grupos funcionales que actuarían como quelantes para el ion  $Pb^{2+}$ . La evolución de capas sucesivas de la matriz polimérica fue evaluada por perfilometría. Se exploraron diferentes condiciones de ensamblado, tratamientos térmicos y de lavado y tiempos de incubación a circuito abierto, con el fin de evaluar la influencia en la adsorción de los cationes y la señal electroquímica obtenida por reducción del ion metálico. Estos sistemas fueron caracterizados mediante ATR para evaluar la modificación de la superficie y los cambios inducidos por la adsorción del catión plomo. Entre los sistemas presentados en este trabajo, se encontró que realizando tres deposiciones sucesivas de polielectrolitos en relación 1:1 y con incubaciones de 30 minutos, se logra una tendencia marcada en la intensidad de la señal de reducción, conforme aumenta la concentración de plomo en el rango 0,5 – 2,5 mM, y por otro lado mediante ATR puede verse la persistencia del ensamblado en cada paso del tratamiento, tal como muestra la figura 1. Para la solución de 0,5 mM esto equivale a una retención de 4,5 ng/cm<sup>2</sup>.



**Figura 1.** Izquierda: Voltograma de pulso diferencial de 0,2 a 0,55 V vs Ag/AgCl 3 M. Electrodos modificados con PAH:PSS e incubados en soluciones de plomo 0,5 -2,5 mM. Derecha: Espectros ATR de electrodos modificados con PAH:PSS en cada paso del tratamiento.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Remoción de Ciprofloxacina en medio acuoso mediante adsorción con arcillas pilareadas de Fe y Si-Fe

Maggio Angela A.<sup>1,2\*</sup>, Roca Jalil M. Eugenia<sup>1,2</sup>, Villaroel-Rocha Jhonny<sup>3</sup>, Sapag Karim<sup>3</sup> y Baschini Miria<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> Probien, Conicet, Universidad Nacional del Comahue.

<sup>2</sup> Dep. de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.

<sup>3</sup> Laboratorio de Sólidos Porosos, Instituto de Física Aplicada, Universidad Nacional de San Luis.

\*[andrea.maggiol@probien.gob.ar](mailto:andrea.maggiol@probien.gob.ar)

En este trabajo se evaluó la potencial aplicación de arcillas pilareadas de hierro (Fe-PILC) y silicio-hierro (SiFe-PILC) como adsorbentes de contaminantes emergentes, sintetizadas a partir de un residuo obtenido del procesamiento de bentonitas. En la síntesis de los materiales pilareados, una vez obtenido el precursor, se utilizaron dos métodos de secado: en estufa a 60°C (E) y liofilización (L), con el fin de evaluar la influencia del mismo en la estructura porosa de dichos materiales. El análisis se realizó mediante la evaluación de las propiedades texturales y la capacidad de adsorción de ciprofloxacina (CPX) en medio acuoso de los materiales obtenidos.

La caracterización textural mostró que todos los materiales sintetizados aumentaron su superficie específica aparente ( $S_{BET}$ ) respecto del material de partida ( $47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), alcanzando valores alrededor de  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para las SiFe-PILC y  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para las Fe-PILC. La distribución de tamaño de poros evidenció el desarrollo de microporos de tamaño más estrecho ( $5,5 \text{ \AA}$ ) para las SiFe-PILC comparado con las Fe-PILC ( $8,3 \text{ \AA}$ ). Mientras que en el rango de los mesoporos se observó un notable incremento para Fe-PILC(L) respecto al resto de los materiales. La capacidad de adsorción de CPX estudiada a distintos pH, resultó aproximadamente constante para Fe-PILC(L), y mostró un leve aumento hacia pH básicos para las demás PILC. La cinética de adsorción más rápida resultó para Fe-PILC(L), cuya diferencia con Fe-PILC(E) puede asociarse a la facilidad de ingreso de las moléculas de CPX a la estructura del material liofilizado por la presencia de mesoporos de mayor tamaño. Los resultados evidencian que el método de secado afecta la capacidad de adsorción de CPX de las Fe-PILC debido a que influye directamente en sus propiedades texturales mientras que no se observan diferencias significativas para las SiFe-PILC, lo cual podría asociarse al agente pilareante utilizado en cada caso.

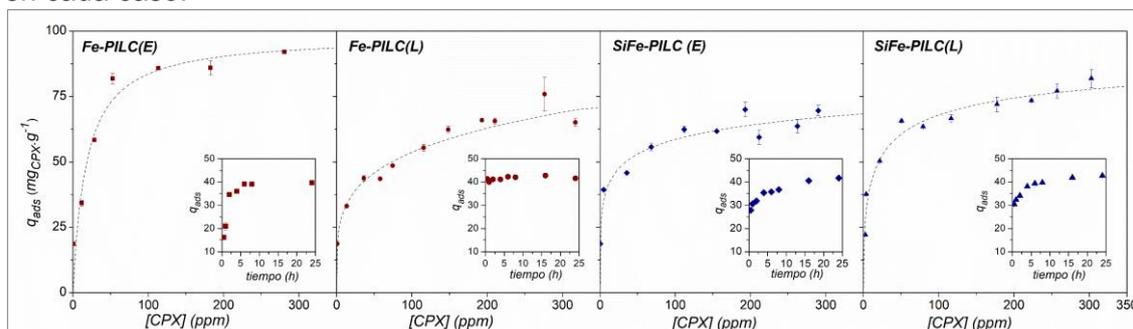


Figura 1. Isotermas y cinéticas de adsorción de CPX en PILC a 20°C



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### IMPREGNACIÓN Y LIBERACIÓN CONTROLADA DE AMOXICILINA EN MATRICES MESOPOROSAS DE BAJO ORDENAMIENTO ESTRUCTURAL

Brecevich Norma<sup>1</sup>, Mardones Lucas<sup>1</sup>, Legnoverde Soledad<sup>1</sup> y Basaldella Elena<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata – CONICET. Calle 47 N°257, B1900AJK La Plata. lucasmardones@hotmail.com

**Introducción:** El uso de materiales porosos de alta superficie como soportes de moléculas orgánicas es un tema de investigación de gran actualidad, iniciado con el empleo de matrices adsorbentes ordenadas del tipo de la sílice mesoporosa SBA-15. Particularmente, esta sílice ha sido muy utilizada para el estudio de numerosos procesos de liberación controlada de moléculas antibióticas como la amoxicilina. Se plantea ampliar estos estudios analizando el comportamiento de matrices alternativas que difieran en el grado de ordenamiento o en la composición química. Así se sintetizaron en una primera etapa 1) sílices mesoporosas con distinto grado de ordenamiento obtenidas por variaciones de la síntesis utilizada para la obtención de la SBA-15 y 2) carbonatos de Mg mesoporosos de área controlada. Se midió la capacidad de adsorción de amoxicilina utilizando una matriz de cada grupo y se registró la cinética de liberación del adsorbato en medio acuoso.

**Resultados:** Se sintetizaron una espuma sílicea mesoporosa (ESi) y un carbonato de magnesio mesoporoso (CMg), a partir de variaciones de los procedimientos descriptos en [1] y [2]. Las matrices se impregnaron con amoxicilina (1g de sólido en contacto con 250 mg de amoxicilina disuelta en 50 mL de etanol), y se secaron (45°C, 24h, en estufa de vacío). Las muestras se caracterizaron por adsorción de N<sub>2</sub>, SEM y FTIR. Las liberaciones (Fig. 1) fueron realizadas durante 6 horas a distintos pH (3, 4, 5, 7) a 25°C.

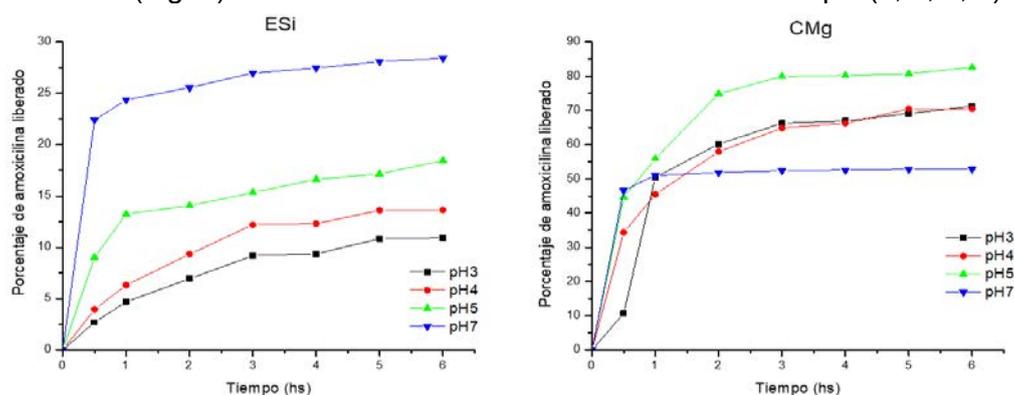


Figura 1: Liberación de la amoxicilina incorporada en ESi y en CMg.

**Conclusiones:** Ambos materiales logran una liberación controlada del adsorbato. La cantidad liberada y la forma de la curva de desorción pueden modelarse variando la acidez del medio acuoso de liberación.

#### Referencias

- Schmidt-Winkel, P., Lukens, W., Zhao, D., Yang, P., Chmelka, B., Stucky, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 254–255.
- Zhang, P., Zardán Gómez de la Torre, T., Forsgren, J., Bergstrom, C., Strømme, M., *J. Pharm. Sci.*, **2016**, 105, 657-663.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### HIDROGENACIÓN ESTEREOSELECTIVA DE 3-HEXINO USANDO CATALIZADOR EGG-SHELL.

Martínez Bovier Luciana<sup>1</sup>, Canavese S.<sup>1,2</sup>, Finelli Z.<sup>1,2</sup>, Lederhos C.<sup>1</sup>; Quiroga, M<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>INCAPE (FIQ-UNL, CONICET), Colectora Ruta Nacional 168 Km 0 Santa Fe

<sup>2</sup>FIQ, UNL Sgo del Estero 2829, 3000 Santa Fe.

E-mail: lmartinezbovier@gmail.com

**Introducción:** La hidrogenación estereoselectiva de alquinos que conduce a la formación de (*Z*) o (*E*)-alquenos es una reacción muy importante en Química Fina, industrias de especialidades y farmacéutica. Hay pocos trabajos sobre hidrogenación selectiva de alquinos no terminales de cadena larga como 3-hexino [1]. Catalizadores egg-shell preparados con soporte de naturaleza mixta orgánica-inorgánica, Composite BTAI (Fig.1), permiten obtener elevadas selectividades [2]. Objetivos: a) sintetizar catalizadores de Pd soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y BTAI siguiendo técnica patentada por el grupo [2]. El precursor fue el complejo tetraamminopaladio(II), carga de 0,3 %m/m Pd vía técnica de impregnación por humedad incipiente. b) Evaluar actividad y selectividad durante la hidrogenación estereoselectiva de 3-hexino en reactor batch a 150 kPa, 30 °C, C<sub>3-hexino</sub><sup>0</sup>=0,176 mol/L, 800 rpm y relación molar 3-hexino/Pd =2100. c) Comparar con catalizador de Lindlar.

**Resultados:** Fig. 2 se observan las velocidades iniciales ( $r^0$ ), y selectividades a (*Z*) y (*E*)-3-hexeno a conversión del 99,9%. El catalizador más activo fue PdAl, pero fue el menos selectivo a (*Z*)-3-hexeno. PdBTAI fue 2,8 veces más activo que Lindlar, presentó muy buena selectividad al isómero (*Z*); esto se debe a características egg-shell que favorecerían la reacción y la desorción inmediata del (*Z*)-3-hexeno. Además, los composites presentaron mayor resistencia mecánica a la compresión diametral y longitudinal, astringencia y abrasión, lo que hace que la pérdida de metal activo por formación de finos sea menor que en el caso de la alúmina.

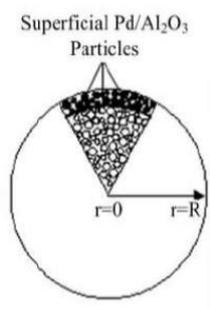


Fig. 1

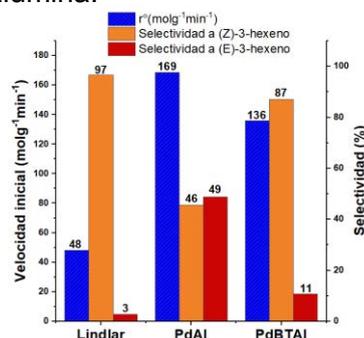


Fig. 2

**Conclusiones:** PdBTAI fue muy activo con muy buena selectividad al (*Z*)-3-hexeno y muy buenas propiedades mecánicas, resultando apto para uso industrial.

#### Referencias

[1] Liprandi, D., Cagnola, E., Paredes, J., Badano, J., Quiroga, M. *Catal. Lett.*, 2011 142(2), 231–237

[2] Badano J, Lederhos C, Quiroga M, L'Argentiére P, Vera C, Betti C, Rintoul I, Gugliotta L. Patente AR75646B1, 2019.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Catalizadores de CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la peroxidación de contaminantes orgánicos

Fernando Ivorra<sup>1</sup>, Rosa Fenoglio<sup>1</sup> y Paola Massa<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Av. Colón 10850, B7606WV, Mar del Plata, Argentina.  
pamassa@fi.mdp.edu.ar

**Introducción.** Los efluentes provenientes de la industria del papel contienen una gran variedad de especies, que dificulta encontrar alternativas adecuadas para su acondicionamiento previo al vertido o para su recuperación. Entre las técnicas que se investigan se encuentran distintos procesos de oxidación avanzada, que incluyen el uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante “limpio” en procesos Fenton clásicos y heterogéneos. Nuestro grupo ha venido explorando la factibilidad de aplicar catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la peroxidación de efluentes provenientes del proceso quimimecánico de la madera. En instancias previas se evaluó la performance catalítica de sólidos en polvo. Para avanzar con los estudios en reactores de mayor escala es necesario utilizar tamaños de partículas mayores; para este trabajo se prepararon catalizadores soportados en esferas comerciales de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (diámetro=3 mm, Axens), con 2% de Cu.

**Resultados.** Se investigaron dos estrategias de preparación de los catalizadores: en una etapa (C1) y en dos etapas consecutivas de impregnación-secado-calcinación a 900 °C (C2). El tratamiento térmico favoreció la estabilidad del sistema durante el proceso de oxidación (por anclaje de la fase activa). La caracterización de los catalizadores por microscopía electrónica de barrido permitió identificar la morfología rugosa e irregular de la superficie, similar al soporte, sin dominios de CuO segregado. Por análisis elemental se observó un perfil de distribución de las especies de Cu mucho más homogéneo en el corte transversal para C2 que para C1 (en C1 las especies Cu se acumularon en la superficie, con forma tipo “cáscara de huevo”). Los resultados de difracción de rayos X y reducción a temperatura programada dieron indicios sustanciales de una fase de Cu bien dispersa sobre el soporte.

En esta etapa de la investigación, los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor batch de vidrio, a 70 °C, durante 4 h (concentración inicial de oxidante = 120 mM; 5 g/L de catalizador). El efluente consistió en un licor diluido 1/50 con 930mg/L de DQO, 430 mg/L de COT (carbono orgánico total), 1,2 g/L de sólidos disueltos totales y 0,65 g/L acetato de sodio. En paralelo se utilizó solución de acetato de sodio 1000 ppm.

Si bien el efluente contiene una alta proporción de acetato (cerca del 50% del COT inicial), la conversión resultó muy superior que para la solución de acetato de sodio: para el efluente se alcanzaron conversiones de COT próximas al 40%, con porcentajes de reducción de aromáticos cercanos al 75% y decoloración completa; para el acetato las conversiones de COT fueron del 17-19%, sin diferencias marcadas entre C1 y C2. La estabilidad catalítica resultó muy satisfactoria para ambos, con niveles de lixiviación inferiores a 0,1 ppm.

**Conclusiones.** Se confirmó que una fracción importante de la matriz compleja del efluente puede oxidarse con cierta facilidad y responde positivamente a un tratamiento simple de peroxidación catalítica. Estos resultados hacen factible avanzar con el estudio de estos materiales en sistemas de reacción continuos y de mayor escala.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ : CARACTERIZACIÓN POR FTIR Y DLS

Mentasti Luciana<sup>1</sup>, Cammarata Agostina<sup>2</sup>, Glisoni Romina<sup>2</sup>, Santiago Martín<sup>1</sup> y Barreto Gastón<sup>1</sup>.

1. CIFICEN-UNCPBA. Olavarría-Tandil. Av. Del Valle 5737. B7400JWI.

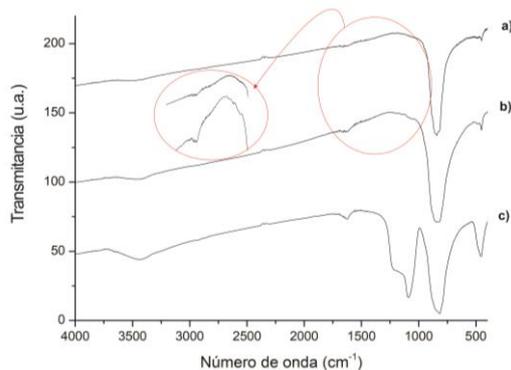
2. NANOBIOTEC-UBA. Capital Federal. Junín 956 6to piso. C1113AAD.

lucianamentasti@gmail.com

**Introducción.** La Dosimetría por Fibra Óptica (DFO) es una técnica que permite la medición en tiempo real de la dosis de radiación aplicada a pacientes oncológicos, en la cual se emplea un centellador que se acopla al extremo de una fibra óptica. El  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  es un centellador utilizado en DFO aunque su limitación radica en que no interactúa con la radiación de la misma manera que los tejidos. Esta limitación podría ser minimizada si se lo dispersa homogéneamente en una matriz de polimetacrilato de metilo.

Al dispersar partículas inorgánicas en matrices poliméricas, uno de los retos es evitar típicos procesos de agregación de partículas y distribuciones heterogéneas. Esto puede minimizarse modificando superficialmente las partículas con especies afines a la matriz polimérica. En este trabajo, nanopartículas (NPs) de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  sintetizadas previamente [1] se funcionalizaron por dos procesos: (i) utilizando un silano como agente de acoplamiento (TMSPM, 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato) [2] y (ii) tratándolas con ácido oleico (AO) [3], previo recubrimiento con  $\text{SiO}_2$ . La caracterización se realizó mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Dispersión de Luz Dinámica (DLS).

**Resultados y Conclusiones.** En la **Figura 1** se observan los espectros FTIR de las muestras analizadas y en la **Tabla 1** las determinaciones realizadas por DLS.



**Figura 1.** Espectros FTIR. a)  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$   
b)  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{TMSPM}$  c)  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{AO}$

En los espectros IR de la **Figura 1** se observa que todas las muestras presentan señales características de  $\text{YVO}_4$  (812 y 453  $\text{cm}^{-1}$ ). Además, en la muestra **b)** entre 1000 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  se observan pequeñas variaciones respecto a la muestra **a)** que estarían asociadas a la presencia de TMSPM. En la muestra **c)** se detectan los picos correspondientes a  $\text{SiO}_2$  (3400, 1600, 1080 y 450  $\text{cm}^{-1}$ ). Complementariamente, se realizó el análisis por DLS observándose diferencias significativas en el  $D_h$  y el Pot-Z de las NPs funcionalizadas y no funcionalizadas en dispersión (**Tabla 1**). Estas variaciones sugieren la efectiva incorporación de los agentes de acoplamiento, modificando las características superficiales de las NPs.

#### Referencias

- 1) Mentasti, L., et al., Journal of Alloys and Compounds, 2020: p. 154628.
- 2) Nguyen, T.-C., et al., Journal of Chemistry, 2020. **2020**: p. 381-407.
- 3) Parvizian, F., et.al, Chem. Eng. Research and Design, 2020. **156**: p. 433-441.

**Tabla 1.** Diámetro hidrodinámico promedio y Potencial Z de dispersiones acuosas de partículas al 0,1% a 25°C por DLS

Muestras	$D_h$ prom (nm) ( $\pm$ S.D.)	Pot Z (mV) ( $\pm$ S.D.)
$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$	743,7 (100,6)	-40,0 (0,5)
$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{TMSPM}$	1675 (277,6)	-26,6 (0,6)
$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$	1000 (91,6)	-44,8 (0,6)
$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{AO}$	997,8 (66,7)	-43,2 (1,7)



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MODELADO DE LA INTERACCIÓN DE SUSTANCIAS HÚMICAS CON PROTONES Y CATIONES METÁLICOS: ANÁLISIS DE LA INCLUSIÓN DE LA CONDENSACIÓN DE CONTRAIONES EN EL MODELO NICA-EPN

Andrade, Estela María<sup>1</sup> y Molina, Fernando Víctor<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Universidad de Buenos Aires, Ciclo Básico Común

<sup>2</sup>Universidad de Buenos Aires/CONICET, FCEN, INQUIMAE  
fmolina@qi.fcen.uba.ar

**Introducción:** Las propiedades ácido-base y la interacción con cationes metálicos de la materia orgánica natural, y en particular de las sustancias húmicas (SH), es un problema de gran relevancia ambiental. Un aspecto importante es el modelado de dichas interacciones; se han propuesto distintos modelos, en particular en el grupo se desarrolló el modelo NICA-EPN, que combina la isoterma NICA<sup>1</sup> con el modelo de red elástica de polielectrolito EPN<sup>2</sup> (elastic polyelectrolyte network). Este modelo, en el caso de cationes como Ca<sup>2+</sup> o Mg<sup>2+</sup> (que forman complejos lábiles con carboxilatos) predice valores de constantes intrínsecas más altos de lo esperable. Recientemente se propuso<sup>3</sup> que la condensación de contraiones<sup>4</sup> (CC) es importante en la interacción metal-SH. Con el objeto de estimar esta contribución se incluyó en el modelo EPN la CC como un modo adicional de interacción, aplicando la teoría de Manning<sup>4</sup> para un catión divalente en medio de electrolito 1:1. Se utilizaron datos de bibliografía de enlace de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> con ácidos húmicos. También se analizaron metales como Pb<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup> para comparar.

**Resultados:** Comparando los ajustes del modelo con y sin inclusión de CC a las curvas de titulación, se observa que en el caso de Cu<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup> no hay diferencias, así como en las curvas de titulación ácido-base, lo que es consistente con interacción específica fuerte. Para los casos de Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup> (sobre todo este último) si bien la calidad del ajuste es similar, los parámetros resultantes (especialmente las constantes de enlace) considerando CC son más consistentes con valores conocidos de formación de complejos entre Ca<sup>2+</sup> y ácidos carboxílicos comunes.

Por otra parte, los parámetros del modelo EPN incluyendo CC muestran que el grado de hinchamiento de la SH es consistente con reportes bibliográficos, en torno al 80%.

**Conclusiones:** Los resultados sugieren que la inclusión de condensación de contraiones en modelos de interacción SH-metal lleva a una mejora en las predicciones del modelo. Esto justifica una investigación más extensa para profundizar el modelo.

#### Referencias

- (1) Kinniburgh, D. G.; Van Riemsdijk, W. H.; Koopal, L. K.; Borkovec, M.; Benedetti, M. F.; Avena, M. J. *Colloid Surface A* **1999**, *151*, 147–166.
- (2) Orsetti, S.; Andrade, E. M.; Molina, F. V. *Langmuir* **2010**, *26* (5), 3134–3144.
- (3) Town, R. M.; van Leeuwen, H. P.; Duval, J. F. L. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 8516–8532.
- (4) Manning, G. S. *Quarterly Reviews of Biophysics* **1978**, *11* (2), 179–246.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### USO DE ADSORBENTES BIOMINERALES PARA LA CAPTACIÓN DE GLIFOSATO EN SUELOS AGRICOLAS.

Monge Maria del Pilar<sup>1</sup>, Rodriguez Marina<sup>1</sup>, Carranza Cecilia<sup>1</sup>, Barberis Carla<sup>1</sup>, Magnoli Alejandra<sup>2</sup>, Magnoli Carina<sup>1</sup>, Chiacchiera Stella Maris<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigación en Micología y Micotoxicología (IMICO, CONICET). Departamento de Microbiología e Inmunología Facultad de Ciencias Exactas, Físico, Químicas y Naturales. <sup>2</sup>Cátedra de Nutrición, Departamento de Producción Animal, Facultad de Agronomía y Veterinaria. Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nacional 36 Km 601, Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

[mmonge@exa.unrc.edu.ar](mailto:mmonge@exa.unrc.edu.ar)

El glifosato (PMG) es un herbicida de amplio espectro, no selectivo, muy utilizado para eliminar malezas en ambientes agrícolas y no agrícolas<sup>1</sup>. El crecimiento de hongos sobre arcillas del suelo, puede afectar las capacidades adsorptivas de estos minerales, éstos últimos pueden afectar la morfología y la actividad fisiológica fúngica. Para ello, se utilizó una bentonita (NaB) y una cepa de *A. oryzae*, previamente caracterizadas<sup>2,3</sup>. Se observan isoterms tipo Langmuir (L) con un punto de inflexión que indicaría la presencia de más de un sitio de adsorción. Los estudios de adsorción *in vitro* realizados muestran que BMS fue efectivo en la adsorción de PMG. Este adsorbente presenta afinidad y capacidad de adsorción ( $\beta = (5.0 \pm 3.6) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  y  $\Gamma_{\text{max}} = 0.0058 \pm 0.0012 \text{ mol g}^{-1}$ ) superior a NaB ( $\beta = (4.0 \pm 2.0) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  y  $\Gamma_{\text{max}} = 0.0006 \pm 0.002 \text{ mol g}^{-1}$ ). Los resultados demuestran que la biomasa puede modificar la adsorción de estos minerales, en condiciones ambientales la presencia de BMS podría favorecer la adsorción de PMG emitido al medio ambiente.

#### Referencias

- <sup>1</sup>Gimsing, A., dos Santos Afonso, M. (2005). Glyphosate en Biogeochemistry of Chelating Agents, ACS Symposium Series Volume 910 pp 263, J M Van Briesen and B Nowack editors.
- <sup>2</sup>Carranza, C., Regñicoli, J., Aluffi, M., Benito, N., Chiacchiera, S. M., Barberis, C., Magnoli, C. (2019). Glyphosate in vitro removal and tolerance by *Aspergillus oryzae* in soil microcosms. I. J. of E.S. and T.
- <sup>3</sup>Magnoli, A., Tallone, L., Rosa, C., Dalcero A., Chiacchiera, S.M., Torres Sanchez, R. (2008). Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin. Appl. Clay Sci. 40 63–71.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS Y SU POTENCIAL APLICACIÓN EN MEDIO AMBIENTE Y FARMACOLOGÍA

Ortiz Otalvaro, Julian\*, Brigante, Maximiliano y Avena, Marcelo

<sup>1</sup>INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina\* [julian.ortiz@uns.edu.ar](mailto:julian.ortiz@uns.edu.ar)

**INTRODUCCIÓN:** La síntesis de materiales mesoporosos basados en sílice ( $\text{SiO}_2$ ) a través del método sol-gel y una plantilla de surfactantes, viene revolucionando la ciencia de los materiales desde hace 30 años. Las impresionantes propiedades estructurales que presentan los mismos han generado gran expectativa en diferentes áreas de aplicación como ambiental, farmacológica, tecnológica, etc. Esto está relacionado a las virtudes que el  $\text{SiO}_2$  ofrece: área superficial y tamaño de poro elevado, inocuo, estables térmica e hidrotermalmente, alta capacidad de funcionalización, etc. Parte de las propiedades y las aplicaciones antes mencionadas pueden optimizarse variando las condiciones experimentales de síntesis. En este trabajo, por lo tanto, se presenta la síntesis de materiales basados en  $\text{SiO}_2$  en donde se evaluó diferentes criterios para la obtención del producto final: pH, tipo de álcali, inclusión de especies inorgánicas y el orden de agregado de los reactivos.

**RESULTADOS:** Se sintetizaron, distintos materiales silíceos mesoporosos, clasificados en dos grupos: *Grupo S1*, obtenidos por agregado gota a gota de TEOS en una suspensión acuosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$ /surfactante/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (magnetita,  $68 \text{ emu g}^{-1}$ ,  $\text{Ø} = 11 \text{ nm}$ ). Adicionalmente, se sintetizó por este mismo método el  $\text{SiO}_2$  puro. pH final 9,8. *Grupo S2*, obtenidos por hidrólisis del TEOS en una solución de  $\text{NaOH}$  y posterior agregado de una suspensión acuosa compuesta por surfactante/ $\text{TiO}_2$ , (fase anatasa,  $\text{Ø} = 21 \text{ nm}$ ). Asimismo, se sintetizó un homólogo silíceo puro. pH final 11,5. La mezcla compuesta por los surfactantes CTAT y F68 fue utilizada como plantilla en ambos grupos. Todos los materiales fueron caracterizados por microscopía TEM y SEM, área superficial específica y porosidad, movilidad electroforética, análisis elemental, FTIR, DRX, magnetismo según corresponda, resultando en materiales con las siguientes características: *Grupo S1*, nanopartículas (NPs) core-shell compuestas por un núcleo de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y una cáscara de  $\text{SiO}_2$ . El tamaño de partícula fue en promedio  $129 \text{ nm}$ , la cáscara estuvo constituida por poros irregulares de  $2 \text{ nm}$ . El área superficial estuvo entre  $200$  y  $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . *Grupo S2*, microplacas de  $\text{SiO}_2$ , con estructura de poros ordenada tipo MCM-41 cuyo tamaño promedio fue de  $2 \text{ nm}$ , áreas superficiales específicas mayores a  $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , y NPs de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de la matriz silícea.

**CONCLUSIONES:** Los métodos de síntesis propuestos en este trabajo permitieron obtener  $\text{SiO}_2$  con diferentes morfologías y propiedades químicas y físicas, idóneas para aplicaciones de interés ambiental y farmacológico. Por un lado, NPs core-shell de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$ , con potencial aplicación como adsorbente y/o carrier de fármacos en sistemas de liberación controlada. Por otro lado, NPs de  $\text{TiO}_2$  soportadas en una matriz mesoporosa de  $\text{SiO}_2$ , con potencial aplicación en la degradación de contaminantes por fotocatalisis. Variables experimentales como pH, tipo de álcali, orden en el agregado de reactivos y temperatura son muy importantes en obtener el producto deseado.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍLICE MESOPOROSA: ¿ES REALMENTE EFECTIVA EN LA DESCONTAMINACIÓN DE CUERPOS DE AGUA?

Julián Ortiz Otalvaro<sup>1</sup>, Marcelo Avena<sup>1</sup> y Maximiliano Brigante<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca.

[brigante@uns.edu.ar](mailto:brigante@uns.edu.ar)

#### Introducción

Es conocido que las bondades que ofrecen los materiales mesoporosos de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) como ser estables, inocuos, de elevada área superficial y tamaño de poro, etc. los hacen atractivos en una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, científicas y médicas. Adicionalmente, si se modifica su superficie con diferentes sustancias químicas permite no solo ampliar su uso sino mejorar su selectividad. En el caso de su aplicación como adsorbentes en agua, nuestro grupo viene trabajando desde hace una década en ver qué condiciones y con qué especies estos materiales resultan ser efectivos. En este trabajo se presenta un estudio de la capacidad de adsorción del  $\text{SiO}_2$ , libre y/o modificado, frente a especies catiónicas (paraquat  $\text{PQ}^{2+}$  y verde de malaquita VM), polares/zwitteriónicos (norfloxacino NFX, doxiciclina DXC), y aniónicos (anaranjado de metilo MO y 2,4-D) en agua a fin de comparar su performance frente a otros adsorbentes reportados en literatura. Además, se realizó un estudio de la capacidad de reúso de los materiales, parámetro muy importante tecnológicamente<sup>1</sup>.

#### Resultados

A través de isotermas de adsorción se observó que el  $\text{SiO}_2$  es altamente efectivo con  $\text{PQ}^{2+}$  y VM, incluso frente a la mayoría de los materiales (naturales y sintéticos) publicados en bibliografía. Esta efectividad se mantiene incluso usándolo en varias oportunidades a consecuencia de atracciones electrostáticas entre estas especies y los grupos silanoles desprotonados. Sin embargo, la capacidad de adsorción disminuye drásticamente con moléculas polares/zwitteriónicas y aniónicas, en estos últimos siendo despreciable. En el caso de DXC, la presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  aumenta significativamente su afinidad hacia el  $\text{SiO}_2$  debido a que actúa como puente entre ambos. En el caso de MO y 2,4-D, el APTES ( $-\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2$ ) anclado en la superficie de  $\text{SiO}_2$  ( $-\text{Si}-\text{O}^-$ ), revierte la carga negativa del sólido en medio acuoso ( $\text{PIE} \approx 7.8$ ) y adsorbe fuertemente a los contaminantes por atracciones electrostáticas. Si bien la capacidad de reúso se mantiene muy alta en el sistema  $\text{PQ}^{2+}$  (o NFX)- $\text{SiO}_2$ , disminuye fuertemente en el sistema MO-APTES- $\text{SiO}_2$  debido a la hidrólisis parcial del linker (regenerando nuevamente los grupos silanoles).

#### Conclusiones

El  $\text{SiO}_2$  presenta gran capacidad de adsorción frente a especies catiónicas, con la posibilidad de reutilizarlo en varias oportunidades. En el caso otros contaminantes, se debe modificar la superficie con moléculas acordes para tal fin, o que en el medio acuoso estén presentes especies que estimulen la adsorción. Por último, la estabilidad del "linker" es factor a tener muy en cuenta a la hora de funcionalizar un material.

#### Referencias

- 1) Yang, C., et al., *Colloids Surf. A Physicochem Eng. Asp.*, **2021**, 608, 125549.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DISEÑO, SIMULACIÓN Y CONSTRUCCIÓN DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA VERSÁTIL PARA ESTUDIOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X IN-OPERANDO

P. Lioren Bessone Jofre<sup>1</sup>, C. Andrea Calderon<sup>1</sup>, Esteban A. Franceschini<sup>2</sup> y Sergio Ceppi<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG), Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba, 5000 Córdoba, Argentina

<sup>2</sup> INFIQC-CONICET, Dpto. de Fisicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina

Dirección postal de los autores  
lioren.bessone.jofre@mi.unc.edu.ar

En una celda electroquímica ocurren procesos complejos en los que las moléculas y los sólidos intercambian electrones, lo que requiere una medición detallada para recopilar la mayor información posible mientras se produce la reacción electroquímica. Para responder a estas necesidades, los esfuerzos se han dirigido a mediciones in-operando fiables, rápidas y fáciles de realizar. Los avances en el diseño de las celdas, como las emergentes celdas de plástico, han aumentado la implementación de la caracterización por DRX in-operando de los nuevos materiales de electrodos para el almacenamiento de energía.

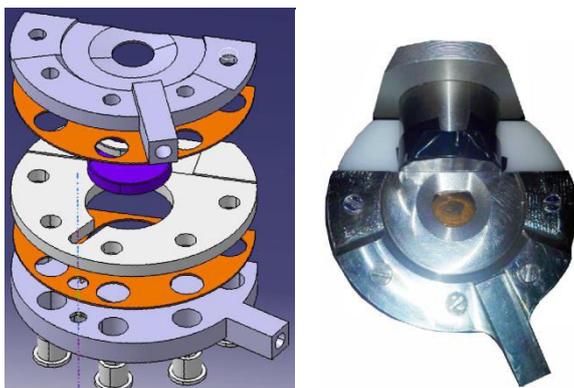


Figura 1: Izq. Despiece de la celda electroquímica y foto de la celda montada (Der.) En este trabajo se diseñó y construyó una celda para experimentos de difracción de rayos X electroquímicos in-operando. Fue realizada mediante modelado e impresión 3D, y posteriormente mecanizada en acero AISI 316L. Este prototipo cuenta con dos electrodos paralelos y un septum que permite la inyección de gases, reactivos e incluso un tercer electrodo (referencia) con facilidad y manteniendo la estanqueidad del sistema, lo que la hace muy versátil para una amplia gama de aplicaciones. La celda se probó con diversos experimentos ex situ, in situ e in-operando analizando la formación de óxidos superficiales durante la aplicación de un pulso de potencial electroquímico. Se encontró que mantiene la estanqueidad por al menos 3 días y permite realizar una variedad de experimentos electroquímicos (voltametría cíclica y cronoamperometría) durante la obtención de difractogramas de rayos X con una excelente resolución.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DECORADAS CON ORO COMO CATALIZADORES Y ADSORBENTES DE ARSÉNICO EN AGUA

M. Y. Paredes<sup>1</sup>, L. P. Martínez<sup>2</sup>, B. C. Barja<sup>3</sup>, M. C. Marchi<sup>2</sup>, A. V. Bragas<sup>2</sup>, E. Cortés<sup>4</sup>,  
S. A. Maier<sup>4</sup>, A. F. Scarpettini<sup>1</sup>

1 Grupo de Fotónica Aplicada, Facultad Regional Delta, UTN.

2 Departamento de Física, FCEN-IFIBA, UBA-CONICET.

3 Facultad de Ciencias Exactas y Naturales- UBA. INQUIMAE - CONICET

4 Faculty of Physics, Ludwig-Maximilians-Universität München, Alemania

*mparedes@frd.utn.edu.ar*

#### Introducción

La presencia de arsénico en agua es un tema de gran interés a nivel mundial por tratarse de un agente carcinogénico para los seres humanos [1].

El objetivo principal del trabajo es el estudio de nanopartículas magnéticas y plasmónicas a la vez, para la catálisis asistida por plasmones [2] y como adsorbentes de arsénico para la remediación de aguas.

#### Resultados y Conclusiones

Abordamos el análisis a través de nanoestructuras magnéticas decoradas con oro. Para ello, sintetizamos nanoesferas de oro de 15 nm, que luego adsorbimos sobre nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. El proceso de remediación consiste en la excitación de los plasmones de superficie que generan pares electrón-hueco altamente reactivos, que aceleran la reacción de oxidación de As(III) a As(V) [3], siendo esta última especie, la menos tóxica. Una vez obtenida la especie oxidada, se adsorbe sobre la superficie expuesta de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que actúa como sitio activo, luego utilizamos la propiedad magnética para remover del agua de forma conjunta, el arsénico y las nanoestructuras decoradas.

Obtuvimos nanoestructuras catalíticas estables, con capacidad de adsorción de las diferentes especies As sobre su superficie. Mediante el estudio del sistema sin iluminación resonante, logramos cuantificar el efecto de la catálisis heterogénea y el aporte por el efecto térmico. Consideramos y analizamos el sistema con iluminación resonante, logrando distinguir el aporte de conversión de As(III) a As(V) por la catálisis debido a la excitación de plasmones.

#### Referencias

- 1) McClintock, T. R. et al., *Sci Total Environ*, **2012**, 429, 76-91.
- 2) Cortés, E. *Adv. Opt. Mater*, Vol. 5, **2017**, 1700191.
- 3) Martínez, L. P., Tesis de Licenciatura en Cs. Físicas, **2018**, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE Cd(II) DESDE SOLUCIONES ACUOSAS CON ARCILLAS ARGENTINAS DE MEDIANO GRADO

Portela Gisele, Wagner Claudia C. y Tironi Alejandra.

Universidad Nacional del Centro de la Pcia de Buenos Aires, Fac. de Ingeniería, CIFICEN (CONICET-CICPBA-UNCPBA). Av. Del Valle 5737, C.P. 7400, Olavarría, Argentina.  
gportela@fio.unicen.edu.ar

Los efectos de la acumulación de metales pesados sobre el medio ambiente y la salud humana, han sido ampliamente estudiados. El cadmio, el mercurio y el plomo, son los metales pesados más tóxicos. El cadmio, proveniente de actividades industriales, minería y metalurgia, puede generar a largo plazo hipertensión, insuficiencia pulmonar, lesiones óseas y cáncer. Las arcillas tienen gran potencial para remover cadmio de soluciones acuosas, por su gran disponibilidad y bajo costo del proceso. Su capacidad para adsorber metales pesados varía con la composición mineralógica, por lo que resulta de interés estudiar las arcillas disponibles en nuestro país. En el presente trabajo se analiza la cinética de la adsorción de cadmio presente en soluciones acuosas, utilizando arcillas argentinas de mediano contenido de mineral arcilloso (illita, caolinita y montmorillonita).

Se estudió la cinética de adsorción a temperatura ambiente, asumiendo cinéticas de pseudo – primer y segundo orden; además, se analizó si la difusión en los poros es la etapa que controla la cinética de adsorción. Asimismo, se evaluó la participación de los grupos OH en el proceso de adsorción mediante FTIR.

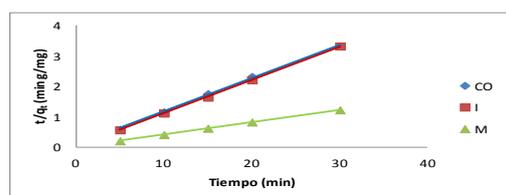


Tabla 1 Constantes de la cinética de segundo orden

Adsorbente	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Caolinita ( <b>CO</b> )	9,07	0,42	0,99
Illita ( <b>I</b> )	9,07	1,14	0,99
Montmorillonita ( <b>M</b> )	24,5	0,58	0,99

Figura 1 Gráfica de la cinética de segundo orden

El proceso de adsorción de Cd(II) para las tres arcillas, responde a una cinética de pseudo – segundo orden (Figura 1), tanto por la linealidad del gráfico  $t/q_t$  vs  $t$ , como por la comparación de los valores teóricos y experimentales de  $q_e$  (concentración adsorbida en el equilibrio) (1). La constante de velocidad ( $K_2$ , Tabla 1) es mayor para **I**, sin embargo la mayor adsorción de Cd(II) y la mayor velocidad inicial de adsorción ( $h = K_2^2 q_e^2$ ) se logra cuando se utiliza **M** con mayor espaciado interlamilar. Mediante FTIR se determinó que los grupos OH externos solo presentes en **CO** están involucrados en la adsorción, mientras que los OH internos presentes en los tres minerales arcillosos no participan.

Se concluye que la cinética de adsorción de Cd(II) para las arcillas estudiadas es de pseudo-segundo orden y la etapa de difusión en los poros no es la que controla el proceso. El mayor espaciado interlamilar es la causa de los mayores valores de  $q_e$  y  $h$ , sin embargo la participación de los grupos OH externos en **CO** (menor espaciado interlamilar) contribuyen a mejorar el valor de  $q_e$ .

#### Referencias

- 1) Gupta, S.S & Bhattacharaya, K.G. *J. of Hazardous Materials. India*, **2006**, B128, 247-257.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### GENERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE BURBUJAS POR OXIDACIÓN DE HIDRACINA PARA EL CONTROL IN SITU DE MICRO-NANOESTRUCTURA

Possetto David, Fernández Luciana, Marzari Gabriela y Fungo Fernando

Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados, (UNRC-CONICET) Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto. email: dpossetto@exa.unrc.edu.ar

**Introducción:** Actualmente el desarrollo de polímeros conductores orgánicos es de gran importancia para una variedad de aplicaciones, como sensores, conversión y almacenamiento de energía, dispositivos electrónicos y optoelectrónicos,<sup>1</sup> etc. Muchas de esas aplicaciones exigen el uso de materiales poliméricos en estado sólido como una película delgada, por tanto, el material debe poder formar películas con el espesor y la morfología correctos (normalmente en micro-nanoescala) para una aplicación específica.<sup>2</sup> Así, las técnicas que permiten controlar la formación de películas delgadas y sus características morfológicas son un aspecto central.

**Resultados y Conclusiones:** En este trabajo, se describe un método electroquímico simple que in situ y en un solo paso permite controlar la micro-nanoestructura de películas de polipirrol (PPy).

La generación electroquímica de burbujas de gas in situ, mediante la descarga de hidracina ( $N_2H_4$ ), nos permite manipular la morfología del PPy (ver Figura 1). Las burbujas generadas actúan como una plantilla que fuerza la deposición del PPy alrededor de la burbuja. A través del control de la concentración de  $N_2H_4$  y de los parámetros electroquímicos, es posible obtener un ajuste preciso del diámetro y la densidad de estructuras tubulares o huecas en la película de PPy sintetizadas electroquímicamente en un solo paso.

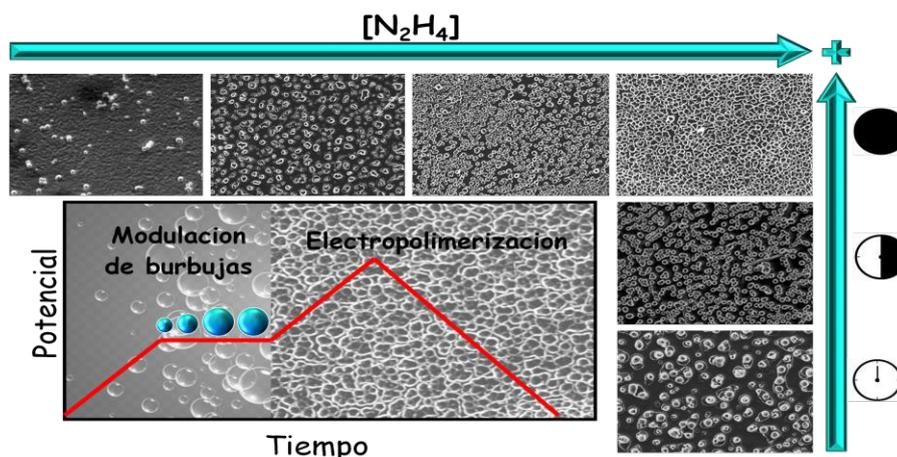


Figura 1: Variación estructural del PPy a diferentes concentraciones de hidracina

#### Referencias bibliográficas

- 1) Yin, Z., Zheng, Q., *Adv. Energy Mater.*, **2012**, 2, 179–218.
- 2) Heinze J., Frontana-Urbe, B. A., Ludwigs, S., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4724–4771.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CONTROL DE LA MORFOLOGÍA Y LA HIDROFOBICIDAD DE DERIVADOS FLUORADOS DE CARBAZOL ELECTROPOLIMERIZABLES POR MEDIO DEL AGREGADO DE AGUA

Possetto David, Marzari Gabriela, Carlos Suchetti, Fernández Luciana y Fungo Fernando

Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados, (UNRC-CONICET) Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto.  
**email:** dpossetto@exa.unrc.edu.ar

**Introducción:** Existen muchos métodos de formación de películas de polímeros, entre ellos se destacan las técnicas electroquímicas ya que poseen algunas ventajas sobre otros métodos como por ejemplo: la película se forma en un solo paso a temperatura ambiente y permiten un control del espesor y la morfología del film (por ejemplo, suavidad, aspereza y porosidad). Todas estas propiedades son parámetros importantes en la fabricación de diferentes dispositivos o aplicaciones<sup>1</sup>.

**Resultados y Conclusiones:** La Electropolimerización del monómero se realiza en medio orgánico utilizando dicloroetano como solvente. El agregado de pequeñas cantidades de agua produce la descarga de O<sub>2</sub> formando burbujas sobre el electrodo de trabajo.

Mediante el control de algunos parámetros del sistema tales como la concentración de monómero, la cantidad de agua y variables electroquímicas es posible modificar las características morfológicas de la superficie del polímero (Figura 2) y así su hidrofobicidad (inserto Figura 2).

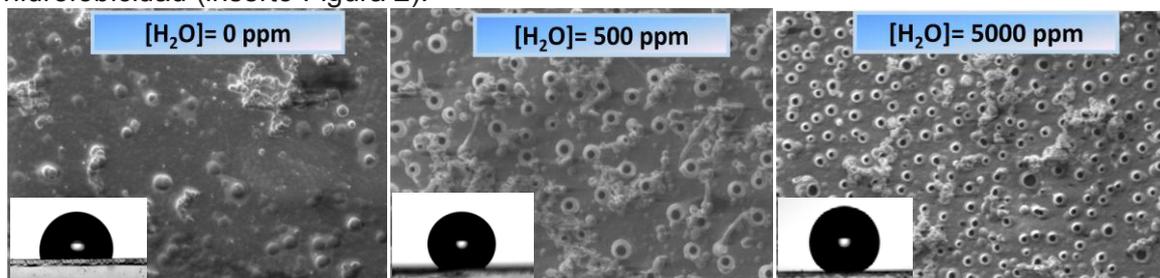
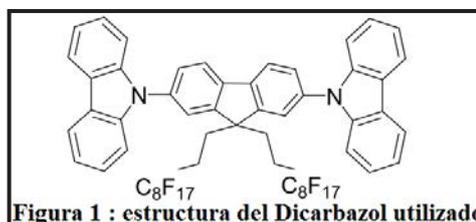


Figura 2: Variación de la morfología de una película del Carbazol fluorado al agregar diferentes cantidades de agua. Inserto: Variación del ángulo de contacto

Como puede verse en la Figura 2, es posible generar estructuras porosas con variada hidrofobicidad en la superficie de la película de dicarbazol mediante el agregado de agua. Por otra parte los resultados sugieren algunas correlaciones entre los parámetros del sistema mencionados y la hidrofobicidad del polímero depositado.

#### Referencias bibliográficas

1) Kiriy, A., Pöttsch, R., Wei, Q., Voit, B., *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, 145,150–156.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO SOBRE CeO<sub>2</sub> TRATADO MECANOQUÍMICAMENTE

Rinaudo Matías G.<sup>1</sup>, Pecchi Gina<sup>2</sup>, Cadús Luis E<sup>1</sup>. y Morales Maria R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Almirante Brown 1455 (5700) San Luis – Argentina

<sup>2</sup> Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Edmundo Larenas 129 (4030000), Concepción – Chile.  
E-mail: matirinaudo@gmail.com

A partir de la molienda de alta energía es posible la síntesis de nuevos materiales y la mejora de sus propiedades intrínsecas, tales como la movilidad iónica y de oxígenos, gracias a la incorporación de defectos estructurales y superficiales en la matriz sólida [1,2]. Es por ello que el presente trabajo propone el estudio de catalizadores de paladio soportado sobre ceria modificada mecanoquímicamente a través de distintas condiciones de molienda de alta energía, a fin de evaluar sus propiedades fisicoquímicas, su efecto sobre la fase activa y su potencial empleo en la reacción de oxidación de glicerol en fase líquida.

El tratamiento mecanoquímico de los soportes bajo distintas condiciones permitió el refinamiento de las partículas y el consecuente aumento en la superficie específica, como logró corroborarse mediante XRD, SEM y BET. La introducción de defectos estructurales y superficiales, producto de la molienda, permitió una adecuada incorporación del Pd en tamaños de partículas pequeños de 2,5 y 3,6 nm (TEM) y mayoritariamente en estado metálico en la superficie (XPS). Esto fue asociado a las transferencias electrónicas que pueden tener lugar en la interfase metal-soporte, las cuales son favorecidas por los pequeños tamaños de dominios metálicos y los defectos generados por la molienda, destacándose el Pd/Ce<sub>350</sub>1. Las modificaciones a nivel del bulk y superficie generaron además un incremento en la reducibilidad y la movilidad de especies oxigenadas, propiedades de gran interés para el empleo de estos catalizadores en reacciones de oxidación.

Los catalizadores de Pd soportado sobre ceria reportados en este trabajo reflejan los beneficios de la molienda de alta energía sobre las propiedades fisicoquímicas y la electrónica superficial de los sistemas catalíticos. Actualmente los mismos se encuentran en etapa de ensayo para la reacción de oxidación de glicerol en fase líquida, con el fin de elucidar su performance catalítica.

#### Referencias

- [1] M. Danielis, *et al.*, Appl. Catal. B Environ. 282 (2021) 119567.  
[2] M.G. Rinaudo, *et al.*, Mater. Today Chem. 17 (2020) 100340.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE LA MICRO/MESOPORODIDAD DE ZEOLITAS ZSM-11 EN LA PIRÓLISIS DE RESIDUOS PLÁSTICOS

Rocha M. Victoria<sup>1</sup>, Bonetto Luciana<sup>1</sup>, Digulio Eliana<sup>1</sup> y Renzini M. Soledad<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – CONICET– Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja, Ciudad Universitaria s/n, CP 5016, Córdoba, Argentina.  
vrocha@frc.utn.edu.ar

#### Introducción

El uso indiscriminado de productos plásticos genera un gran volumen de residuos que demoran años en degradarse. La pirólisis catalítica es un proceso que permite tratar estos residuos; obteniéndose hidrocarburos gaseosos y líquidos. La acción de un catalizador ayuda a guiar la reacción hacia productos deseados. El objetivo del presente trabajo es analizar la actividad catalítica de materiales zeolíticos del tipo ZSM-11 sintetizados con distintos métodos para generar micro/mesoporosidad, en la pirólisis de residuos de polietileno PE; en búsqueda de mejorar la calidad de los productos líquidos.

#### Resultados

Se analizaron tres catalizadores; una matriz ZSM-11 (Si/Al=17) sintetizada por el método hidrotérmico tradicional, la matriz zeolítica anterior a la cual se le realizó un tratamiento alcalino posterior para la generación de mesoporos (ZSM-11a), y por último la zeolita (ZSM-11b) cuya mesoporosidad se generó en el proceso de síntesis con el uso de una molécula orgánica que permite obtener diámetros de poros mayores a los microporos. Se analizaron los tamaños y distribuciones de poros mediante Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y áreas superficiales por el método BET. Se pudo observar que de los tres catalizadores utilizados en la pirólisis de PE, la matriz tradicional mostró la mayor selectividad hacia hidrocarburos alifáticos debido a la existencia de un diámetro de poro óptimo que es cercano al de las parafinas lineales. Mientras que el empleo de las zeolitas jerarquizadas (ZSM-11a y ZSM-11b), de mayor tamaño de poro, generó un aumento en la producción de hidrocarburos más voluminosos (poliaromáticos y cíclicos). Además se pudo observar una diferencia en la producción de compuestos aromáticos entre los diferentes catalizadores. La zeolita ZSM-11 y ZSM-11a presentaron una selectividad del 35% en promedio hacia estos productos, en el caso de la matriz jerarquizada se atribuye a que estos materiales tienen mayor número de sitios ácidos de Lewis. Mientras que la matriz tradicional no presenta gran cantidad de sitios de Lewis, este material tiene un diámetro de poro similar al diámetro atómico de estas moléculas que permite una contribución de los efectos de confinamiento, que pueden aumentar la difusividad de una molécula huésped cuando su tamaño se acerca al del canal.

#### Conclusiones

Las zeolitas estudiadas presentaron beneficios en relación a la mejora de la calidad de los productos líquidos (bio-oil). Al enfocar el estudio en el uso de éstos productos como combustibles, las zeolitas ZSM-11 en su forma micro/mesoporosas generan cortes interesantes para formular gasolinas en refinerías ya que tienen un porcentaje óptimo de aromáticos, de tal manera que no generen emisiones tóxicas.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS Y EL COQUE FORMADO EN LA REACCIÓN DE DESHIDRATACIÓN DE 1,3-BUTANODIOL

Rodriguez, Andrea C., Sad, María Eugenia y Padró, Cristina L.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, FIQ-UNL, Santa Fe, Argentina.  
acrodriguez@fiq.unl.edu.ar

**Introducción:** El 1,3-butadieno (BD), utilizado para la fabricación de caucho, se obtiene como subproducto de la producción de etileno a partir de petróleo. Debido al reemplazo del petróleo en la obtención de etileno por materias primas más ligeras provenientes del shale gas, se hace deseable encontrar una ruta alternativa para la síntesis de BD a partir de materias primas renovables. Entre las alternativas propuestas, se encuentra la deshidratación de 1,3 butanodiol (1,3BDOL) empleando catalizadores ácidos. El principal inconveniente de esta ruta es la formación de depósitos carbonosos que desactivan los catalizadores. El objetivo de este trabajo fue estudiar tanto las transformaciones sufridas por los catalizadores (HZSM5, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TPA (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)/SiO<sub>2</sub>) como el coque formado durante la deshidratación del 1,3BDOL mediante FTIR con piridina, fisorción de N<sub>2</sub>, MALDI-TOF y GC-MS.

**Resultados:** La Figura 1 y Tabla 1 muestran la caracterización de catalizadores frescos, usados y luego de extraer el coque con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La disminución de S<sub>BET</sub> luego de la deposición de coque fue cercana al 50% en todos los catalizadores excepto HZSM5 que mostró una pérdida dramática de área superficial y de sitios catalíticos, debido al bloqueo de su estructura microporosa. La Figura 1 revela una disminución de la concentración de sitios ácidos después de 3 h de reacción, siendo particularmente significativa en HZSM5. Aunque la extracción con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fue más eficaz en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% de coque solubilizado), la recuperación de los sitios ácidos fue casi completa en SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El proceso de extracción produjo la lixiviación de parte de TPA y como consecuencia una disminución en el número de sitios ácidos. Se identificaron especies aromáticas en el coque, y especialmente poliaromáticas en HZSM5 que sugiere su formación mediante un mecanismo de selectividad de forma.

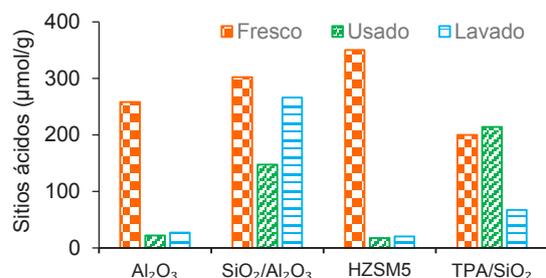


Figura 1. Sitios ácidos totales

Tabla 1. Área superficial específica.

Catalizador	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]		
	Fresco	Usado	Lavado
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	204	124	158
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	457	250	324
HZSM5	402	22	31
TPA/SiO <sub>2</sub>	206	127	191

**Conclusión:** El coque formado y la transformación sufrida por los catalizadores durante la producción de BD fue estudiado utilizando diferentes técnicas que revelaron que su naturaleza está fuertemente influenciada por la estructura y acidez de los catalizadores.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### BENTONITAS PATAGONICAS COMO ADSORBENTES DE ANTOCIANINAS DEL REPOLLO MORADO Y SUS POSIBLES APLICACIONES

Rodriguez A. Vanina<sup>1</sup>, Pozo Manuel<sup>3</sup>, Baschini Miria<sup>1,2</sup>, Roca Jalil María Eugenia<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería-Departamento de Química- Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, Neuquén, Argentina. [niinarodriguez1804@gmail.com](mailto:niinarodriguez1804@gmail.com)

<sup>2</sup>Grupo de Estudios en materiales adsorbentes. PROBIEN-CONICET. UNCo

<sup>3</sup>Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid.

Los minerales de la arcilla son utilizados desde hace muchos años como excipientes en diferentes medicamentos y más recientemente en procesos de liberación controlada de diferentes principios activos. Las antocianinas (ACy), sustancias orgánicas presentes en gran variedad de especies del reino vegetal, han demostrado ser de gran interés debido a su capacidad antioxidante. Debido a esto último, las ACy se han convertido en el principio activo de una gran cantidad de productos innovadores en la industria alimenticia, así como de numerosas aplicaciones en el campo farmacéutico, cosmético y nutracéutico<sup>1,2</sup>. No obstante, estas moléculas presentan baja estabilidad en solución acuosa y debido a esto, aquellos estudios que permitan conocer su retención-estabilidad son de gran interés científico. En este trabajo se estudiaron las propiedades de adsorción de tres bentonitas naturales procedentes del Alto Valle de Rio Negro y Neuquén (B1, B2 y B3) frente a las ACy extraídas del repollo morado en solución acuosa. Los adsorbentes se caracterizaron mineralógicamente mediante difracción de rayos X (DRX), también se determinaron sus propiedades fisicoquímicas como capacidad de intercambio catiónico (CIC), humedad relativa (HR) e índice de hinchamiento (IH). La caracterización mineralógica evidenció que las bentonitas son sódicas y presentan porcentajes de esmectita dioctaédrica de 97, 91 y 92 %, respectivamente. De la misma manera, los valores obtenidos para las CIC son superiores a 85 meq/100 g de arcilla y los valores de HR e IH son coherentes con materiales arcillosos de estas características. Se obtuvieron las isotermas de adsorción de ACy sobre los tres materiales en método batch, utilizando 20 mg de adsorbente en contacto con 8 mL de solución de ACy a pH 3, 20 °C, y con un tiempo de contacto de 3 h y bajo agitación. Los datos experimentales obtenidos se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips. La bentonita que presentó mayor capacidad de adsorción en las condiciones estudiadas fue B1, alcanzando un valor de  $q_m$  de 55,2 mg ACy/g de adsorbente. Este complejo de adsorción fue evaluado por DRX donde los resultados evidenciaron que la molécula de ACy se adsorbe en la interlámina de la esmectita, posiblemente mediante un mecanismo de intercambio catiónico<sup>2</sup>. A modo de conclusión, los resultados obtenidos ponen de manifiesto que las bentonitas patagónicas tienen la capacidad de retener al antioxidante en un soporte estable, que impide su degradación a diferentes valores de pH una vez retenido y cuyas posibles aplicaciones en la industria alimenticia, cosmética y farmacéutica son potencialmente prometedoras.

<sup>1</sup>Causse, C. (2010). Los secretos de salud de los antioxidantes. Editorial HISPANO EUROPEA.

<sup>2</sup>Rodriguez Amejide, V. (2018). "Estudios de adsorción de colorante natural sobre arcillas naturales y sus aplicaciones en la enseñanza de la química". Tesis de grado para obtener el título de Profesora en Química. Universidad Nacional del Comahue.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE LA INACTIVACIÓN TÉRMICA SOBRE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA PARED CELULAR DE *PICHIA KUDRIAVZEVII*

Rodríguez, Marina Celeste<sup>1</sup>; Monge, María del Pilar<sup>1</sup>; Magnoli, Alejandra Paola<sup>2</sup>;  
Chiacchiera, Stella Maris<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigación en Micología y Micotoxicología (IMICO) - (CONICET).  
Universidad Nacional de Río Cuarto - Ruta 36. Km 601, Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Ciencias Veterinarias (INCIVET) - (CONICET). Universidad Nacional de Río  
Cuarto - Ruta 36. Km 601, Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

[mcrodriguez@exa.unrc.edu.ar](mailto:mcrodriguez@exa.unrc.edu.ar)

La incorporación de levaduras a la dieta de pollos parrilleros ha demostrado ser eficaz en la prevención de las aflatoxicosis por adsorción de AFB<sub>1</sub> mediante su interacción con componentes de la pared celular. El espectro Infrarrojo de las levaduras es complejo como resultado de la contribución de los distintos componentes químicos presentes en las mismas. En particular, la técnica de DRIFT, solo permite evaluar las estructuras superficiales de la célula. Por lo que es importante recordar que la porción externa o pared celular está compuesta principalmente de mananoproteínas y  $\beta$ -glucanos (85-90% de la masa seca de la pared celular) y una cantidad menor de quitina (1-3%) y lípidos (2-5%).

Los espectros DRIFT de las levaduras evidenciaron la pérdida de fosfolípidos y/o fosfatos inorgánicos en levaduras viables y el aumento relativo de los lípidos neutros en levaduras inactivas. Este último, correlacionado con el aumento en la intensidad de la banda asignada a los C=O. Del mismo modo, se observó la pérdida de agua ligada, responsable de la desaparición de la banda de adsorción intensa en el espectro infrarrojo. Se observó la pérdida de componentes proteicos evidenciados por el cambio en la estructura de los puentes H de las proteínas (se afecta la banda Amida I). Además, en ambos espectros se pudo apreciar las absorciones características de los estiramientos -O-H presente en los monosacáridos constituyentes de los  $\beta$ -glucanos. En conclusión, estos resultados son promisorios, debido a que, la inactivación térmica no genera la pérdida de la capacidad de secuestrar la AFB<sub>1</sub> de la levadura.

#### Referencias

- 1) Casal, H.L. Biochim. Biophys. Acta, **1973**, 919: 275-286.
- 2) Zimkus, A. Open LifeSci. **2013**, 8(8).
- 3) Suomalainen, H. Chem. Phys. Lipids, **1970**, 4:247-256.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE RESISTENCIA EN CONDICIONES HÚMEDAS DE PAPELES CERÁMICOS Y DETERMINACIÓN DE SU ACTIVIDAD COMO CATALIZADORES DE LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN DIÉSEL

Rodríguez Maximiliano, Leonardi Sabrina, Miró Eduardo, Milt Viviana  
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (UNL-CONICET),  
Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mail: mrodriguez@fiq.unl.edu.ar

**Introducción:** Los papeles cerámicos catalíticos presentan resistencia mecánica y térmica, además de ser flexibles. Convencionalmente, el agregado del ligante se hace durante ("Pre") formación de la mata. En este trabajo, en cambio, se incorporó el ligante posteriormente ("Pos") para mejorar su retención. Puesto que el ligante (suspensión de  $\text{CeO}_2$  coloidal) además de conferir resistencia mecánica posee características redox, una mayor retención del ligante implica mejoras tanto en las propiedades mecánicas como en la actividad catalítica del papel cerámico para reacciones de combustión.

**Objetivos:** Determinar la actividad catalítica de papeles cerámicos con distintos contenidos de  $\text{CeO}_2$  para la oxidación de hollín diésel ( $T_M$ ) y evaluar su resistencia a la inmersión en medio acuoso, con miras a la deposición de promotores (óxidos metálicos) que mejoren la actividad catalítica del  $\text{CeO}_2$  mediante el método "GLIDARC".

**Metodología:** Papeles de 16 cm de diámetro fueron sintetizados por el método de

**Tabla 1:** Contenido de  $\text{CeO}_2$  en papeles de 1,6 cm de diámetro (promedio).

Muestra	$\text{CeO}_2$ (g)
10 % Ce	0,0186
20 % Ce	0,0292
40 % Ce	0,0481

fabricación de papel agregando polielectrolitos [1]. El ligante ( $\text{CeO}_2$ ) se agregó durante o luego de la preparación de los papeles cerámicos, en el último caso por goteo a partir de suspensiones coloidales (10, 20 y 40 %p). Muestras de 1,6 cm de diámetro se utilizaron tanto para la experiencia de inmersión como así también para prueba en reacción. Se utilizó agua desionizada pura o con agregado de HCl 0,1 N como

solución de inmersión, pH 5-6 y pH 2-3 respectivamente, y se sumergieron muestras por 30 y 60 min. Para las experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO) se impregnaron los papeles con hollín obtenido por quemado de combustible diésel.

**Resultados:** En Tabla 1 se puede ver la cantidad de  $\text{CeO}_2$  remanente en las muestras

**Tabla 2:** Efecto del contenido de Ce en  $T_M$

Muestra	$T_{m\acute{a}x}$ [°C]
0 % Ce	550,8
10 % Ce Pre	497,6
10 % Ce Pos	438
20 % Ce Pre	486,4
20 % Ce Pos	456
40 % Ce Pos	448,6

de 1,6 cm luego de calcinar a 600°C. Los papeles mostraron muy buena retención de masa (>98%), con un poco más de pérdida a mayor tiempo de inmersión y a menor pH. La Tabla 2 muestra las temperaturas correspondientes a los máximos valores de área de  $\text{CO}_2$  obtenidos en los TPO. Se ve un claro corrimiento de las curvas hacia menores temperaturas para las muestras con mayor contenido de ceria. También hay una pequeña mejora en actividad ( $< T_{m\acute{a}x}$ ) en las muestras con posterior agregado de ligante para un mismo porcentaje.

**Conclusiones:** Los papeles cerámicos catalíticos mostraron muy buena retención y resistencia a ser sometidos a condiciones húmedas y son prometedores para la posterior deposición de fase activa. Los TPO muestran claramente el papel que cumple la  $\text{CeO}_2$  en reacciones de oxidación. **Referencias:** [1] F.E. Tuler, E.D. Banús, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, Chem. Eng. J. 246 (2014) 287-298.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CATALIZADORES BASADOS EN NANOPARTICULAS DE Ni Y Co PARA REACCIONES DE REFORMADO

Romero Castro Leticia del C., Abello María C., Barroso Mariana N.

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química, INTEQUI (UNSL-CONICET), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Almirante Brown 1455, 5700, San Luis, Argentina

\*E-mail: mnbarro@unsl.edu.ar.

#### Introducción

El empleo de catalizadores basados en nanopartículas metálicas (NPs), para producir hidrógeno y gas de síntesis, ha sido el centro de numerosas investigaciones en las últimas décadas. La elevada capacidad de romper el enlace C-C del Ni y el Co y su bajo costo respecto de los metales nobles han permitido su uso en distintas reacciones catalíticas como el reformado de derivados oxigenados de la biomasa, por ejemplo, etanol, glicerol, ácido acético, etc. La utilización de métodos químicos, como el de sol-gel, permite obtener NPs con morfología controlada y con menores tamaños [1]. En esta contribución se reporta la síntesis, caracterización y la influencia del contenido de Co en catalizadores bimetálicos de Ni (8% p/p) y Co (1, 3 y 5 % p/p) soportados en  $MgAl_2O_4$ - $CeO_2$ . Estos sólidos fueron calcinados en atmósfera reductora hasta 700 °C por 1 h ó 2 h, a fin de lograr la formación de las nanopartículas metálicas.

#### Resultados y Conclusiones

Los catalizadores fueron preparados por impregnación húmeda empleando soluciones acuosas de los metales disueltos en ácido cítrico. Los valores de superficie específica BET para todas las muestras resultaron relativamente altas, entre 92 y 98 m<sup>2</sup>/g, a pesar del tratamiento térmico al que fueron sometidas y sin cambios significativos a mayor tiempo de calcinación y/o con el aumento del contenido de Co. Los patrones de difracción (DRX) de todas las muestras revelaron la formación de la fase  $MgAl_2O_4$  y de  $CeO_2$ . En el rango de  $2\theta = 40^\circ$  a  $55^\circ$ , se observó un hombro asociado a alguna fase conteniendo Ni y/o Co metálico. Los perfiles de reducción térmica programada fueron similares, con un pequeño consumo de hidrógeno indicando un bajo grado de oxidación por el manipuleo de la muestra al aire o a la presencia de especies oxidadas superficiales que no hubieren sido reducidas durante la etapa de calcinación. Los DRX de los catalizadores reducidos no revelan la presencia de fases oxidadas de Ni y/o Co, lo cual indicaría que la descomposición/calcinación en atmósfera reductora es adecuada y que la oxidación superficial puede ser eliminada con un tratamiento de reducción suave a baja temperatura. Los picos correspondientes a Ni<sup>0</sup> y/o Co<sup>0</sup> o una posible aleación no son claramente detectados, pudiéndose inferir la formación de partículas metálicas de tamaño menores a 4 nm, límite de detección de la técnica. Para una mejor identificación de las fases metálicas presentes se requiere el empleo de otras técnicas de caracterización tales como TEM.

#### Referencias

- 1) A. C. Villagrán-Olivares, M. F. Gómez, C. López, M. N. Barroso, M. C. Abello; App. Cat. B: Env., **2020**, 264, 118510-1185.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DINÁMICA DE ADSORCIÓN DE LAMBDAIALOTRINA EN SUELOS DE CULTIVO DE ARROZ EN CORRIENTES

A. M. M. Michellod<sup>1</sup>, L. I. Gimenez<sup>1</sup>, M. J. Jorge<sup>1</sup>, M. I. Profeta<sup>1</sup>, J. M. Romero<sup>1</sup> y N. L. Jorge<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Investigaciones en Tecnología Ambiental, IQUIBA-CONICET Facultad de Ciencias Exactas y Nat. y Agr. Corrientes, Argentina. [ing.jorgemromero@gmail.com](mailto:ing.jorgemromero@gmail.com)

#### Introducción

Los procesos de adsorción-desorción de herbicidas en suelos de cultivo son de un interés primordial por la posible entrada de este elemento en la red trófica. En este trabajo se estudia la adsorción de la lambdaialotrina (LC) en un suelo de cultivo de arroz de la zona centro-sur de Corrientes en la localidad de Perugorria. Se realizó un estudio cinético previo que muestra que el proceso de adsorción es relativamente rápido en una primera fase, alcanzando un pseudoequilibrio en pocas horas.

#### Resultados y Conclusiones

Las isothermas de adsorción obtenidas indican una fracción ligada irreversiblemente, hecho que concuerda con la elevada histéresis que se evidencia posteriormente en el proceso de desorción. Se evaluó el efecto de la presencia de iones habituales en los escenarios productivos agrícolas, cuantificando el efecto en la isoterma de adsorción de LC. La presencia de calcio disminuyó sensiblemente la adsorción de LC (aumentando, por tanto, su biodisponibilidad), mientras que el potasio tuvo el efecto contrario. La adsorción-desorción se caracterizó aplicando el método de Batch.

Las isothermas se ajustaron a la forma logarítmica de la ecuación de Freundlich ( $R^2=0,996$ ). En general, la magnitud de la adsorción fue baja,  $K_{fa}= 0,664 \pm 0,005$  y  $1/n_a=0,74 \pm 0,01$ . La desorción no es totalmente efectiva ya que queda un 37% retenido, indicando una irreversibilidad del proceso ( $K_{fd}= 0,754 \pm 0,006$  y  $1/n_d=0,708 \pm 0,006$ ,  $R^2=0,999$ ).

Se encontró que la adsorción de lambdaialotrina puede estar positivamente correlacionada con la arcilla del suelo y el contenido de carbono orgánico. La isoterma de adsorción demostró una afinidad relativamente más alta de la lambdaialotrina para los sitios de adsorción a bajas concentraciones de equilibrio en el suelo. Por lo tanto, en equilibrio normal, no puede ser fácilmente desorbido, con lo cual presenta histéresis y se puede concluir que la lambdaialotrina está retenida en el suelo, una adsorción medianamente fuerte en el suelo y por lo tanto, una menor movilidad hacia fuentes de agua subterráneas.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

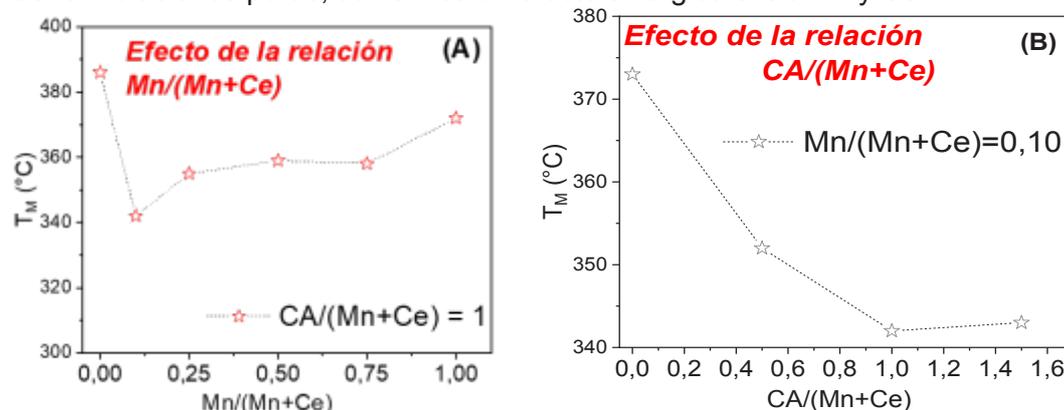
### SÍNTESIS DE CATALIZADORES Mn-Ce PARA OXIDACIÓN DE HOLLÍN

Sacco, Nicolás; Bortolozzi Juan Pablo; Banús Ezequiel.

Santiago del Estero 2829, 3° Piso, 3000 Santa Fe, Argentina.  
nsacco@fiq.unl.edu.ar

**Introducción.** En los últimos años, los catalizadores basados en  $MnO_x$  han sido ampliamente reportados para la combustión de hollín diésel debido a su elevada actividad de oxidación y bajo costo. Además, se sabe que la movilidad de oxígeno mejora considerablemente cuando los cationes Mn se incorporan en otro óxido, como por ejemplo ceria [1]. En este trabajo, se evalúan catalizadores basados en Mn-Ce en sus propiedades fisicoquímicas y en su performance catalítica en la combustión de hollín diésel. La síntesis se llevó a cabo mediante la calcinación directa de soluciones de nitratos de Mn y Ce en diferentes proporciones. Se varió la composición de las soluciones mediante el agregado de ácido cítrico (CA) y se evaluó el efecto de su concentración en la actividad catalítica.

**Resultados.** Se observó una considerable influencia de las condiciones de síntesis en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. Mediante técnicas de caracterización como DRX, TPR y LRS, para los sólidos preparados en presencia de ácido cítrico con una relación  $Mn/(Mn+Ce) < 0,25$ , sólo se observó la presencia de óxido de cerio, evidenciando la incorporación de los iones Mn dentro de la red de la ceria dando lugar a una solución sólida con el mejor desempeño catalítico. Para relaciones  $Mn/(Mn+Ce) > 0,25$  se observó la presencia de  $Mn_2O_3$  y  $Mn_3O_4$ . En la Figura se muestra la evolución de la temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín ( $T_M$ ) en función de la relación  $Mn/(Mn+Ce)$ . Al presentar los catalizadores mixtos menor  $T_M$  que las formulaciones puras, se verifica un efecto sinérgico entre Mn y Ce.



**Conclusiones.** Se observó un efecto sinérgico entre Ce y Mn en las propiedades de los catalizadores preparados en presencia de ácido cítrico, evidenciándose para una relación  $Mn/(Mn+Ce) = 0,10$  la formación de una solución sólida con elevada actividad catalítica.

#### Referencias

- 1) Lee, C. et al., *Cat. Today.*, 2017, 281, 460-466



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOPELÍCULAS DE HIDROGELES CON ANTIMICROBIANOS PARA PREVENCIÓN DE LA NEUMONÍA ASOCIADA A LA VENTILACIÓN MECÁNICA

Sille Irene E.<sup>1</sup>, Pissinis Diego E., Diaz Carolina, Urrutia María Noel, Fagali Natalia, Ghilini Fiorela, y Schilardi Patricia L.

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP – CONICET. CC16, Suc 4 (1900) La Plata, Buenos Aires

<sup>1</sup> [isille@quimica.unlp.edu.ar](mailto:isille@quimica.unlp.edu.ar)

**Introducción:** La infección por Sars-CoV-2 puede derivar en la internación de los pacientes más comprometidos. En algunos casos es necesaria la asistencia respiratoria, lo cual introduce el riesgo de adquirir una neumonía asociada a la ventilación mecánica (NAV). Los dispositivos biomédicos en general, y particularmente los tubos endotraqueales, son altamente sensibles al ataque y persistencia de microorganismos. La NAV ocurre como respuesta del huésped a esta infección bacteriana. La inmovilización de agentes antimicrobianos sobre la superficie del tubo endotraqueal permitiría la prevención de la NAV, disminuyendo el impacto de este cofactor de morbimortalidad de las infecciones por el virus Sars-CoV-2

El objetivo del trabajo es desarrollar un recubrimiento de las superficies del tubo endotraqueal (fabricado de cloruro de polivinilo, PVC) consistente en una nanopelícula de un hidrogel biodegradable y biocompatible que contenga agentes antimicrobianos (antibióticos (atb) y/o nanopartículas de plata (AgNPs)). La liberación de estos agentes, tanto por difusión como por la degradación de la matriz del hidrogel, permitiría obtener una superficie autoesterilizante que resulte eficaz desde que el tubo se introduce en las vías respiratorias y por un período acotado de tiempo.

**Resultados y conclusiones:** se optimizó la síntesis de un hidrogel de poli polietilén glicol malato citrato (PPEGMC) y se logró la funcionalización de las superficies con el hidrogel conteniendo atb o AgNPs, encontrándose una buena adhesión de la nanopelícula a la superficie (medidas de ángulo de contacto y de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)). Se realizaron ensayos de inhibición de la adhesión y proliferación de *S. aureus*, encontrándose una disminución significativa de la carga bacteriana. Asimismo, ensayos preliminares con fibroblastos indican que el PVC modificado no promueve mayor adhesión de células que el PVC sin modificar. Por esto se espera que las modificaciones incorporadas no presenten mayor tendencia a la adhesión de tejidos adyacentes y posterior encapsulación.

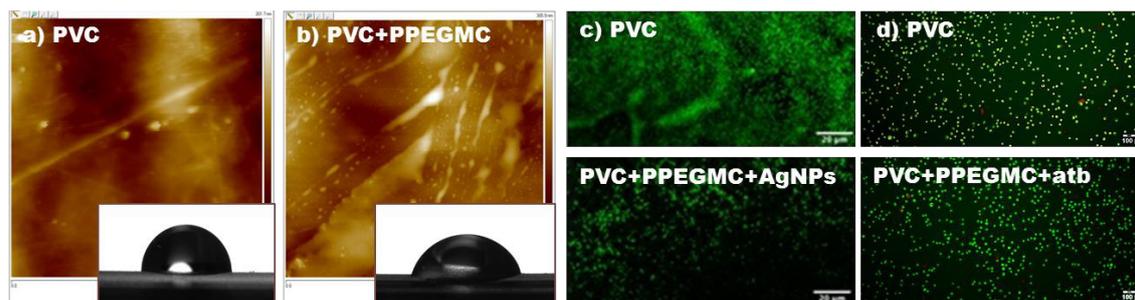


Figura 1: a) y b) Imágenes AFM y de ángulo de contacto; c) Imágenes de epifluorescencia de *S. aureus*; d) Imágenes de epifluorescencia de fibroblastos.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CRECIMIENTO IN SITU DE FIBRAS DE CERIA SOBRE MONOLITOS DE CORDIERITA

Stegmayer María Ángeles<sup>1</sup>, Milt Viviana G.<sup>2</sup> y Miró Eduardo E.<sup>3</sup>

Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina. INCAPE-FIQ, UNL.  
angie.stegmayer@gmail.com.ar

**Introducción:** Las estructuras monolíticas representan una configuración utilizada en muchas aplicaciones tales como química fina, catálisis ambiental y producción de energía limpia. Además, con el objetivo de intensificar los procesos en la industria se han desarrollado nuevos materiales estructurados basados en fibras para la obtención de catalizadores. Recientemente, se propuso un nuevo método por el cual se obtienen fibras sobre monolitos tanto cerámicos como metálicos. Se trata del método de síntesis para el crecimiento *in situ* de fibras, el cual tiene muchas ventajas respecto al clásico de washcoating, donde las más importantes son la disposición y configuración de las fibras [1]. El objetivo de este trabajo fue desarrollar una metodología eficiente y reproducible para el crecimiento *in situ* de fibras de ceria en estructuras monolíticas. Para la síntesis se utilizó el método hidrotermal, el cual consiste en colocar el monolito dentro de un frasco de vidrio junto a una mezcla de soluciones 0,1 M de NaOH, ácido cítrico y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y mantenerlo a 90 °C durante 24 h. Luego se calcinaron a 600 °C por 5 h (1 °C/min). Los monolitos obtenidos se nombraron F1 y F2, cuando se realizó la síntesis sin o con agitación magnética respectivamente. Además, se recolectó el polvo suelto en cada síntesis (P-F1, P-F2). Se caracterizaron por Microscopía electrónica de barrido (SEM), Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia Láser Raman (LRS) y se realizaron ensayos de adherencia en un baño ultrasónico. Por último, se eligió evaluar el monolito F2 en la combustión de hollín diésel a través de un ensayo TPO (oxidación a temperatura programada).

**Resultados:** En las imágenes SEM obtenidas se observa que al no utilizar agitación durante la síntesis se obtuvieron muy pocas fibras, sin cubrir el sustrato. En cambio, al utilizar agitación crecieron fibras en el sustrato de forma homogénea con diámetros entre 50-182 nm y una altura de la matriz de fibras de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , cubriendo casi toda la totalidad del sustrato de cordierita. En los difractogramas de P-F1 y P-F2 se identificó la estructura cristalina del óxido de cerio y mediante LRS se identificó el  $\text{CeO}_2$  en distintas zonas de F2, en cambio no se encontró señal para F1. El valor de adherencia luego de 150 min en ultrasonido fue de 96% para F2. El monolito F2 presentó un perfil de TPO similar a las fibras de ceria sueltas sintetizadas por el mismo método, y la temperatura de velocidad máxima de combustión del hollín fue de 430 °C.

**Conclusiones:** El catalizador F2 basado en nanomatrices y estructura bien definida, robusto y con buena carga de fibras, representa una nueva clase de nanocatalizadores, que exhibió igual rendimiento catalítico a su contraparte fibras de ceria aisladas en la reacción de combustión de hollín diésel.

#### Referencias

Guo Y., Ren Z., Xiao W., Gao P., *Catal. by Mater. with Well-Defined Struct.*, **2015**, 339-370.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIOS PRELIMINARES DE LIBERACIÓN CONTROLADA DE LIDOCAÍNA RETENIDA EN PELOIDES DE COPAHUE

Sanchez Micaela A.<sup>1</sup>, Roca Jalil M. Eugenia<sup>1,2</sup>, Pozo, Manuel<sup>3</sup>, Soria Carlos O.<sup>1</sup> y Baschini Miria T.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería, Departamento de Química, Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400, Neuquén, Argentina. [micaela.sanchez@fain.uncoma.edu.ar](mailto:micaela.sanchez@fain.uncoma.edu.ar)

<sup>2</sup>Grupo de Estudios en Materiales Adsorbentes. PROBIEN-CONICET, Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400, Neuquén, Argentina.

<sup>3</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, España.

Los fangos terapéuticos o peloides, son productos compuestos por una fase sólida de arcilla suspendida en una fase líquida, conformada por aguas mineromedicinales que les aportan sus componentes y modifican sus propiedades. En Copahue, se generan peloides con elevada presencia de azufre por efecto de la actividad volcánica<sup>1</sup>. Sus propiedades adsorbentes permiten utilizarlos como excipientes para vehiculizar principios activos, generando un sistema denominado peloides potenciados<sup>2</sup>. En este trabajo, se analiza la capacidad de desorción del principio activo, previamente adsorbido sobre el peloide de Copahue denominado Laguna del Chancho (LCh), como un potencial sistema de liberación controlada del anestésico local, lidocaína (LID). Para la adsorción del principio activo, se puso en contacto el peloide liofilizado con solución de lidocaína (1000 mg/L) durante 24h a 20°C<sup>2</sup>. El sólido resultante, denominado complejo LID-peloide, se separó del sobrenadante por filtración y se evaluó la velocidad de desorción de LID redispersándolo en agua y en solución fisiológica (SF) comercial (0,9% m/v NaCl), midiendo la absorbancia del sobrenadante filtrado a distintos tiempos de contacto. En la Figura 1, se observa que la desorción desde LID-LCh en medio isotónico (SF) ocurre a una mayor velocidad, liberando mayor % de LID en menor tiempo. A los 15-30 minutos de contacto, tiempo requerido en la aplicación de peloides, se libera el 70% m/m de LID. Los resultados indican que, en presencia de iones, la desorción de LID se produce a mayor velocidad. Como conclusión, es posible establecer que la liberación de LID a una mayor velocidad en este último caso, puede atribuirse a la competencia de los iones Na<sup>+</sup> por los sitios que ocupa la lidocaína en el complejo: en la medida que los iones ingresan, la lidocaína es liberada. La piel del paciente, donde se aplicaría el peloide potenciado, constituye un medio isotónico con lo cual estos resultados son muy positivos.

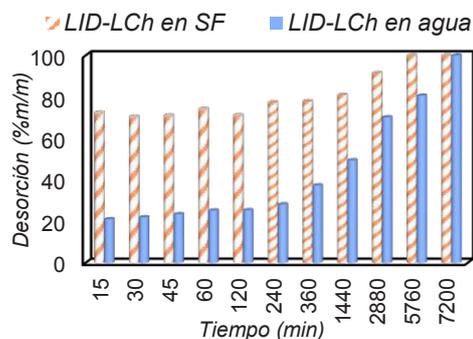


Figura 1. Desorción de LID (%m/m) en medio acuoso y en medio isotónico a partir de LID-LCh

(1) Baschini M., Soria C., Pettinari G., Gamboa E., Sanchez M. & Roca Jalil M.E. (2018). Fangos de Copahue: Una visión desde la ciencia. En C. Soria, M.E Roca Jalil, M.L. Vela (Eds.). *Copahue: La ciencia, lo mágico y el arte de curar*, (pp. 25-47) <http://rdi.uncoma.edu.ar:8080/handle/123456789/15302>.

(2) Roca Jalil, M. E., Sanchez, M., Pozo, M., Soria, C. O., Vela, L., Gurnik, N., & Baschini, M. (2020). Assessment of natural and enhanced peloids from the Copahue thermal system (Argentina): Effects of the drying procedure on lidocaine adsorption. *Applied Clay Science*, 196, 105751.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### El oligosacárido GM1 (oligoGM1) estimula la fibrilación de $\alpha$ -sinucleína in vitro

Cecilia Vasti<sup>1</sup>, Leandro Cruz Rodriguez<sup>1</sup>, M. Soledad Celej<sup>1</sup>, Pablo Rodriguez<sup>2</sup> and Gerardo D. Fidelio<sup>1</sup>

cvasti@unc.edu.ar

<sup>1</sup>CIQUIBIC, Departamento de Química Biológica Ranwel Caputto, Facultad de Ciencias Químicas, CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup> Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Provincia de Córdoba.

**Introducción:** la  $\alpha$ -sinucleína (AS) es una proteína presináptica abundante, desordenada y altamente conservada en neuronas dopaminérgicas cuya función precisa aún se desconoce. Los agregados intraneuronales formados principalmente por fibras amiloides de AS (estructura cross  $\beta$ ), llamadas cuerpos de Lewy y neuritas, son patognomónicos de la enfermedad de Parkinson (EP).

Los estudios iniciales demostraron que la formación de fibras de AS se inhibe al unirse a vesículas lipídicas que contienen fosfolípidos de composición variable. La interacción de AS con determinados lípidos induce una conformación  $\alpha$ -hélice [1]. Esto llevó a la observación adicional de que la interacción entre AS y el gangliósido GM1 es particularmente fuerte en comparación con otros gangliósidos y lípidos [2].

**Resultados:** En este trabajo informamos por primera vez el efecto de la porción de oligosacáridos de GM1 sobre la fibrilación de AS en condiciones in vitro. Para discernir la participación de la porción de oligosacáridos de GM1 en la interacción con AS, sintetizamos nuevas moléculas y nanopartículas que contienen solo el grupo de cabeza de oligosacáridos del gangliósido GM1 (llamado oligoGM1, oligoGM1@quitosano, oligoGM1@SiO<sub>2</sub>) y comparamos su efecto con micelas GM1. La formación de fibras fue monitoriada mediante fluorescencia de Thio T, un marcador de fibrillas amiloide de uso generalizado. Pudimos demostrar que el oligoGM1 (tanto libre como unido a nanopartículas) estimula la formación de fibras amiloides en comparación con GM1, que reduce / inhibe la agregación de AS en función de la relación molar lípido/proteína. Además, analizamos la morfología de las fibrillas obtenidas en presencia de oligoGM1 y GM1 mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Observamos que las fibras de AS tienen menor altura en presencia de oligoGM1 en comparación con las de AS y visualizamos estructuras compatibles con oligómeros de AS en presencia de GM1. Esta diferencia morfológica se correlacionó con una diferencia en la intensidad de la fluorescencia de Thio T en estado estacionario.

**Conclusión:** Estos hallazgos destacan la importancia de la fracción lipídica hidrofóbica de GM1 en la modulación de la agregación de AS.

### Referencias

- [1] M. Zhu, et al. J Biol Chem. 278 (2003) 16873–16877. doi:10.1074/jbc.M210136200.  
[2] Z. Martinez, et al. Biochemistry. 46 (2007) 1868–1877. doi:10.1021/bi061749a.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS COMPACTAS DE ZnO ELECTRODEPOSITADAS SOBRE ITO

Vázquez, Cecilia I.<sup>1,2</sup>, Rovasio, Valentina<sup>1,2</sup>, Baruzzi, Ana María<sup>1,2</sup> e Iglesias, Rodrigo A.<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Físicoquímica.

<sup>2</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET. Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba INFIQC. Pabellón Argentina Ala 1 Piso 2. Ciudad Universitaria. Córdoba. Argentina. [cvazquez@unc.edu.ar](mailto:cvazquez@unc.edu.ar)

**Introducción:** Existe un gran interés en el desarrollo y optimización de materiales semiconductores para su aplicación en la fabricación dispositivos optoelectrónicos, tales como celdas solares, diodos emisores de luz, fotodetectores, etc. En particular, el ZnO es un material muy interesante, ya que es un semiconductor directo tipo-n natural (posee un band-gap de 3,37eV) y es biológicamente compatible, por lo que su uso no genera residuos altamente tóxicos para el medio ambiente.

El objetivo de este trabajo es el estudio y la caracterización de capas compactas de ZnO electrodepositadas bajo diferentes condiciones experimentales.

**Resultados:** Se realizó la electrodeposición galvanostática de ZnO sobre ITO mediante diferentes programas de pulsos múltiples de corriente a partir de soluciones de  $Zn(NO_3)_2$  0,1M a 70°C. Se caracterizó el sistema mediante microscopía electrónica de barrido, a partir de la cual se determinó que la morfología del ZnO cambia dependiendo el tiempo y la densidad de corriente de deposición utilizada. Mediante difracción de rayos X, se pudo determinar que las capas son de ZnO tipo wurtzita. Además, a partir de los espectros de absorbancia UV-Vis, se calculó el band-gap óptico del semiconductor (correspondiente al ZnO masivo) y con la metodología de Swanepoel [1], fue posible estimar el espesor de las capas compactas más gruesas (entre 300 nm y 1,7  $\mu$ m), junto con su índice de refracción. Mediante mediciones espectroelectroquímicas (cambio en el espectro de absorbancia del ZnO a diferentes potenciales catódicos) y a partir del modelo de Burstein-Moss fue posible calcular el número de transportadores de carga inyectados en el semiconductor, el cual se incrementa al aumentar el sobrepotencial negativo aplicado.

**Conclusiones:** A partir de técnicas electroquímicas, fue posible depositar exitosamente capas compactas de ZnO de diferente espesor sobre ITO. Éstas son cristalinas y, dependiendo de las condiciones de síntesis, ópticamente transparentes en la región visible del espectro electromagnético. Éstas características son importantes a la hora de optimizar las condiciones de diseño de un dispositivo optoelectrónico determinado.

#### Referencias

- 1) Swanepoel, R., *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **1983**, 16, 1214-1223.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SELECTIVIDAD CONTROLADA PARA LA REACCIÓN DE REFORMADO DE ETANOL SOBRE SUPERFICIES DE CERIA DOPADAS CON GALIO

Vecchietti Julia<sup>1</sup>, Lustemberg Pablo<sup>2,3</sup>, Fornero Esteban L.<sup>1</sup>, Calatayud Mónica<sup>4</sup>, Collins Sebastián E.<sup>1,6</sup>, Mohr Susanne<sup>5</sup>, Ganduglia-Pirovano M. Verónica<sup>3</sup>, Libuda Jörg<sup>5</sup>, Bonivardi Adrian L.<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup> INTEC, UNL- CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina. <sup>2</sup> IFIR, CONICET-UNR, Bv. 27 de Febrero 210bis, S2000EZZ Rosario, Santa Fe, Argentina. <sup>3</sup> ICP, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain. <sup>4</sup> Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Théorique, LCT, F. 75005 Paris, France. <sup>5</sup> Interface Research and Catalysis, ECRC, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 3, D-91058 Erlangen, Germany. <sup>6</sup> FIQ - UNL, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina. [jvecchiettil@santafe-conicet.gov.ar](mailto:jvecchiettil@santafe-conicet.gov.ar)

#### Introducción

La preocupación por el calentamiento global originado a partir de las emisiones de CO<sub>2</sub> provenientes de la quema de combustibles fósiles, disparó el interés en el uso de H<sub>2</sub> como vector de energía para ser empleado en celdas de combustible. Por razones asociadas al almacenaje y transporte, resulta conveniente que el “portador” de dicho vector se encuentre en estado líquido y que además posea baja toxicidad. Así, el etanol, que goza del privilegio de poder producirse a partir de recursos renovables, es un candidato propicio para tal fin ya que puede producir hidrógeno a partir de su reformado con vapor de agua (ESR). Uno de los principales desafíos con respecto a la formulación de materiales catalíticos para el ESR radica en el desarrollo de catalizadores activos que controlen la selectividad para, por ejemplo, aumentar el rendimiento de H<sub>2</sub> e inhibir la formación de subproductos y de coque.

#### Resultados y Conclusiones

En este trabajo se estudió la reacción ESR, junto con la adsorción y descomposición del etanol sobre CeO<sub>2</sub> y ceria dopada con galio (CeGaO<sub>x</sub>) utilizando espectroscopía infrarroja (IR), espectrometría de masas (MS) y la teoría funcional de la densidad. Los resultados indicaron la existencia de diferentes tipos de especies etoxi monodentadas, según el posicionamiento de la cadena alquílica respecto de la superficie: paralelo (etoxi “acostado”) o perpendicular (etoxi “parado”). La correlación de los resultados de IR y MS mostró que el etoxi parado es el más reactivo y se descompone para dar especies acetato. En el caso del CeO<sub>2</sub>, el etoxi acostado se descompone dando etileno e H<sub>2</sub> en la fase gas, que a su vez se polimeriza para dar carbón en la superficie. Sin embargo, no se detectó etileno en el óxido mixto, y en consecuencia, la cantidad de depósito de carbonoso fue al menos 3 veces menor. Se sugiere que la incorporación de Ga en la red de la ceria cambia la ruta de descomposición de las especies etoxi acostadas, que se convierte en acetato en lugar de etileno, atribuido a la mayor labilidad de oxígeno en la interfaz Ce–O–Ga y la tendencia a formar especies Ga–H superficiales. En condiciones de ESR, el dopaje con Ga mejora la relación H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>, modifica la distribución de productos y reduce la formación de coque, tanto en los soportes puros como en los catalizadores de cobalto.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFECTO SINÉRGICO DE Ir Y Re EN CATALIZADORES DE HIDROGENÓLISIS

Virgilio, Emanuel M., Padró, Crsitina L. y Sad, María Eugenia.

INCAPE, FIQ-UNL, Santa Fe, Argentina  
evirgilio@fiq.unl.edu.ar

**Introducción:** Eritritol (ERY), es un poliol de C4 que puede obtenerse a partir de la biomasa el cual puede transformarse en compuestos de mayor valor como los 4 isómeros de los butanodiolos (BDO mediante C-O hidrogenólisis. Los BDO se emplean como importantes intermediarios en la producción de THF, butadieno, varios polímeros como PBT y PU y otros solventes. La acción sinérgica entre un metal hidrogenolítico (Ir) y promotores oxofílicos ( $\text{ReO}_x$ ) es necesaria para llevar a cabo la C-O Hidrogenólisis en forma selectiva. En este trabajo se compara la actividad catalítica de catalizadores monometálicos de Ir y Re con el catalizador bimetalico Ir-Re soportados en  $\text{TiO}_2$  (T). Los catalizadores fueron caracterizados mediante XPS, quimisorción de CO, TPR y TEM.

**Resultados:** Existen 4 rutas de transformación de ERY bajo las condiciones de reacción: *a*- isomerización a treitol (TRE), *b*- deshidratación a compuestos cíclicos, *c*- ruptura enlaces C-C a compuestos con 2 y 3 C ( $\text{C}_3+\text{C}_2$ ), *d*- escisiones C-O dando butanotrioles (BTO), quienes forman BDO, butanoles y butano. En la Figura A se comparan los 3 catalizadores a conversión ( $X_{\text{ERY}}$ ) de 50%. Ir/T muestra un bajo balance de C (BC) por formación de compuestos gaseosos por sobrehidrogenólisis. El catalizador Re/T, favorece la formación de BDO directamente desde ERY mediante hidredeoxigenación sin formación de BTO y cíclicos. El catalizador bimetalico (Ir-Re/T), en cambio, presenta un mejor BC (desfavorece sobrehidrogenólisis) y mayor formación de BDO. La velocidad inicial no nula de formación de BDO ( $16,2\mu\text{mol/g}\cdot\text{min}$ ) y la presencia de BTO manifiestan que se forman por CO hidrogenólisis ya sea directamente a partir de ERY (doble) o BTO (simple). El análisis de los espectros XPS nos permitió conocer el estado de oxidación de ambos metales (Figura B). En la Figura C se resume la caracterización de la superficie que favorece la C-O hidrogenólisis frente a las demás rutas: *i*) Ir metálico (60%  $\text{Ir}^0$ ) y Re parcialmente oxidado (80%  $\text{Re}^{+IV}$ ), *ii*) íntimo contacto entre Ir y Re (TPR y Quimisorción CO), *iii*) partículas pequeñas ( $d_{\text{TEM}} = 1,6\text{nm}$ ).

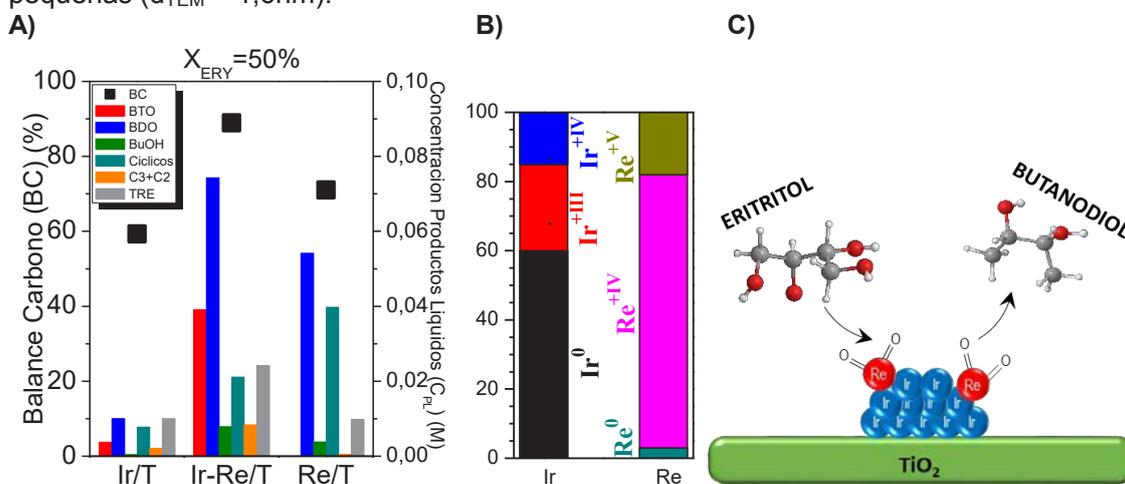


Figura: A) BC y  $C_{\text{PL}}$  para  $X_{\text{ERY}}=50\%$ . B) Distribuciones de especies de Ir y Re (XPS). C) Esquema superficial del catalizador Ir-Re/T en la transformación de ERY a BDO.

**Conclusiones:** El íntimo contacto entre Ir metálico y especies parcialmente oxidadas de Re ( $\text{Re}^{+IV}$ ) en tamaños de partículas menor a 2nm, favorecen la ruptura de enlaces C-O en ERY formando principalmente BDO.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### REMOCIÓN DE METALES PESADOS CON BIOMATERIAL Y MAGNETITA

Zurita Mariano Andres<sup>1</sup>, Roccolano Lindberg Tomás<sup>1</sup>, Daier Verónica<sup>1</sup> y Bellú Sebastián<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>IQUIR-CONICET, Área Química General e Inorgánica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, Rosario, Argentina  
zurita@iquir-conicet.gov.ar

#### Introducción

Entre las técnicas desarrolladas para la remediación de aguas se destaca la adsorción por su fácil implementación y bajo costo. Si utilizamos adsorbentes provenientes de la biomasa, el proceso es aún más sustentable. Existen reportes de biomateriales con alta capacidad de adsorción<sup>1</sup>, así como de adsorbentes enriquecidos con hierro.<sup>2</sup>

El presente trabajo consiste en el desarrollo de un biomaterial a partir de quitosano, pectina y magnetita que se prueba en remociones de cromo y molibdeno hexavalentes. El cromo hexavalente es un metal tóxico, cancerígeno y teratogénico que se encuentra entre los residuos de distintas industrias. Su alta solubilidad deriva en una alta movilidad, poniendo en riesgo a la población. En tanto, el molibdeno es un elemento presente en plantas y animales en el nivel de trazas, pero al tener aplicaciones industriales pueden encontrar aguas contaminadas con exceso de oxoaniones de Mo(VI).

#### Resultados

El material se obtuvo través de una síntesis innovadora que conjuga la formación de esferas de quitosano y pectina con la generación de magnetita in situ. Sus propiedades magnéticas facilitan la separación del medio con un imán. Se lo puso a prueba como agente adsorbente en un primer momento con soluciones preparadas en el laboratorio para luego aplicarlos en sistemas de aguas naturales.

Se realizaron experimentos de adsorción en batch para los dos oxoaniones. Mediante diseño experimental se definieron las condiciones óptimas de remoción de pH, dosis de adsorbente y tiempo de contacto. Los estudios cinéticos arrojaron comportamientos de pseudo-segundo orden. A partir de sus constantes de velocidad y la ecuación de Arrhenius se calcularon las energías de activación para el proceso de remoción de Cr(VI) y Mo(VI). Conocidos los tiempos de equilibrio en batch a distintas temperaturas, se procedió a obtener y ajustar los datos de isotermas de adsorción, encontrándose un buen ajuste de Langmuir en ambos casos. Se propuso entonces, una quimisorción con formación de monocapa. Con las constantes de equilibrio a distintas temperaturas se pudieron determinar los parámetros termodinámicos de  $\Delta H$  y  $\Delta S$ .

#### Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten inferir que el material desarrollado es un promisorio adsorbente de Cr(VI) y Mo(VI) que puede ser usado en la purificación de aguas.

#### Referencias

- 1) Bertoni, F. A., *Carbohydrate Polymers*, **2018**, 180, 55-62
- 2) Chagas, P.M.B., *Environ Sci Pollut Res*, **2019**, 26, 15973–15988.

# ELECTROQUÍMICA

MOLECULAR,  
ELECTROCATÁLISIS,  
CORROSIÓN, ELECTROANÁLISIS



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### TRANSFERENCIA CONCERTADA DE IONES Y ELECTRONES. APLICACIONES ELECTROANALÍTICAS

Franco M. Zanotto<sup>1,2,3</sup>, Tamara A. Hernández<sup>1,2</sup>, Ricardo A. Fernández<sup>1,2</sup>, Sergio A. Dassie<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA, Córdoba, Argentina

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET, Ciudad Universitaria, X5000HUA, Córdoba, Argentina

<sup>3</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, Florida State University, 102 Varsity Drive, Tallahassee, FL 32306-4390, United States  
afernandez@unc.edu.ar

#### Introducción

Las interfaces entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles son sistemas de estudio, donde pueden ocurrir procesos de transferencia de carga que revisten gran importancia, especialmente en procesos químicos y biológicos [1]. En los últimos años, en nuestro grupo de trabajo, se emplearon electrodos modificados con una película gruesa de una fase líquida sumergida en una segunda fase inmiscible con la anterior. Estos arreglos experimentales, permiten el estudio de las reacciones de transferencia de iones en una interfaz líquido|líquido de manera concertada con la transferencia de electrones en una interfaz sólido|líquido [2]. El análisis en profundidad de los aspectos básicos de estos sistemas, permitió diseñar una aplicación para la determinación de constantes cinéticas de reacciones en fase homogénea utilizando sistemas de dos interfaces en serie del tipo sólido|líquido|líquido.[3].

#### Resultados

En el presente trabajo, se desarrolló un procedimiento electroanalítico adecuado para estudiar reacciones de degradación en fase homogénea, mediante el seguimiento de la transferencia de electrones acoplados con la transferencia de especies protonadas y/o sus productos de degradación. Hemos ampliado y adaptado nuestros modelos desarrollados previamente [2,4], centrándonos aquí en una aplicación práctica que permite evaluar la estabilidad de bases protonadas en solución. Los resultados obtenidos de las simulaciones computacionales nos permitieron generar diferentes criterios, los que fueron validados experimentalmente mediante la determinación de la constante de velocidad de pseudo-primer orden para la reacción de hidrólisis ácida de tilosina A, antibiótico ampliamente utilizado en medicina veterinaria [3].

#### Conclusión

Mediante el uso complementario de experimentos y simulaciones computacionales, fue posible alcanzar una comprensión completa del sistema y desarrollar una metodología electroanalítica de fácil montaje para la determinación de constantes cinéticas de reacciones de hidrólisis ácida en fase homogénea.

#### Referencias

- 1) F. Scholz, U. Schröder, R. Gulaboski, A. Doménech-Carbó, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Second Ed., Springer, **2015**.
- 2) FM Zanotto, RA Fernández, SA Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2017** 784, 25-32.
- 3) FM Zanotto, RA Fernández, SA Dassie. *Electrochimica Acta*, **2021** *in press*, 10.1016/j.electacta.2021.137906.
- 4) FM Zanotto, TA Hernández RA Fernández, SA Dassie. *Electrochimica Acta*, **2018** 283,1719-1731.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ¿CÓMO GENERAR OXÍGENO EN MARTE? EL PAPEL CENTRAL DE UN ELECTROLIZADOR CERÁMICO EN EL EXPERIMENTO MOXIE DE LA NASA

Lamas Diego<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Cristalografía Aplicada, ITECA, ECyT-UNSAM/CONICET, Campus Miguelete, Edificio Labocluster, Av. 25 de mayo 1169, (1650) San Martín, Pcia de Buenos Aires, Argentina.  
dlamas@unsam.edu.ar

#### Introducción

El 18 de febrero de 2021 la misión Mars 2020 de la NASA depositó al *Perseverance Rover* en el cráter marciano Jezero, el lugar de un antiguo lago que existió hace unos 3.900 millones de años, para buscar microfósiles en las rocas y el suelo e intentar así empezar a responder una gran pregunta: ¿hubo alguna vez vida en Marte? Entre otros diversos experimentos que realizará el *Perseverance*, se destaca el *MOXIE: Mars OXYgen In-situ resource utilization Experiment* (experimento de utilización de recursos in-situ de oxígeno en Marte). El objetivo de este experimento es convertir el dióxido de carbono de la atmósfera marciana en oxígeno, lo cual es crucial si se espera enviar misiones con seres humanos, ya que sería prácticamente imposible transportar desde La Tierra las enormes cantidades de oxígeno que requerirán en ese momento. El MOXIE está basado en un stack de electrolizadores de óxido sólido (SOXE) que, a partir de energía eléctrica, convierte el  $\text{CO}_2(\text{g})$  en  $\text{CO}(\text{g})$  y  $\text{O}_2(\text{g})$ . De acuerdo a lo informado por la NASA, el SOXE del MOXIE está basado en electrolitos cerámicos de circonia estabilizada con escandia (*Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub>*, ScSZ), un material muy estudiado por su excelente performance para el transporte de iones  $\text{O}^{2-}$  pero con problemas tecnológicos serios: la fase de alta conductividad iónica, de estructura cristalina tipo fluorita (cúbica), no es estable en todo el rango de temperaturas, ya que por debajo de 600 °C aparecen fases romboédricas de baja performance electroquímica. Cabe destacar que los cerámicos de ScSZ son también de enorme interés tecnológico para aplicación en celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs), sensores de oxígeno, bombas de oxígeno, etc. En este trabajo se discuten los polimorfos que se presentan en la región rica en  $\text{ZrO}_2$  del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  y se analizan los posibles mecanismos para estabilizar la fase cúbica.

#### Resultados y conclusiones

La retención de la fase cúbica en todo el rango de temperatura es fundamental para evitar la degradación que se produce por los cambios de volumen asociados a la transformación de fase de romboédrica a cúbica. Diversos autores han propuesto la incorporación de un codopante que promueva la estabilización de la fase cúbica tipo fluorita, como  $\text{CeO}_2$  o  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , aunque esto afecta levemente la conductividad iónica a alta temperatura. Sin embargo, la fase cúbica también se retiene en polvos nanocristalinos y esto puede ser explotado en cerámicos de grano submicrométrico. En este trabajo se demostrará que ambas estrategias son eficientes para retener la fase cúbica y se compararán las respectivas propiedades de transporte iónico.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFECTO DEL $\text{MoS}_2$ EN LA ACTIVACIÓN DE NÍQUEL PARA LA GENERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO

Antonella Loiacono<sup>1</sup>, Melisa J. Gomez<sup>1</sup>, Gabriela I. Lacconi<sup>1</sup>, Marcelo M. Mariscal<sup>2</sup>, Fabio R. Negreiros<sup>2</sup>, Jimena Olmos-Asar<sup>2</sup> y Esteban A. Franceschini<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> INFIQC-CONICET, Dpto. de Fisicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina

<sup>2</sup> Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina

Dirección postal de los autores: [Antonella.loiacono@mi.unc.edu.ar](mailto:Antonella.loiacono@mi.unc.edu.ar)

El hidrógeno se muestra como una alternativa para el almacenamiento y la distribución de energía limpia. En especial, el producido por vía electrolítica ya que puede obtenerse de fuentes sostenibles, reduciendo así la huella de carbono.

En este trabajo se buscó obtener un efecto catalítico mejorado usando dos tipos de catalizadores híbridos Ni-MoS<sub>2</sub> (NSM y NSMN) obteniendo una actividad HER superior con bajos sobrepotenciales y larga durabilidad en electrolito alcalino.

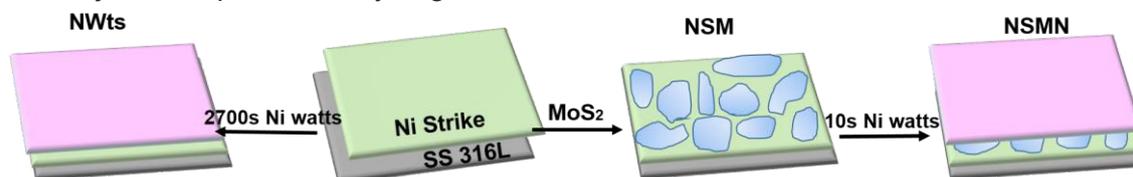


Figura 1: Esquema de síntesis de los diferentes electrocatalizadores.

En la Figura 1 se muestra el esquema de síntesis de las diferentes muestras analizadas. Como el objetivo de emplear estos catalizadores es maximizar la actividad HER, se comparó la densidad de corriente de los dos catalizadores sintetizados (NSM y NSMN) con el catalizador convencional de níquel Watts (NWts). Se encontró que la densidad de corriente HER con el NSMN es 59% mayor que la del NMS y 113% mayor que la de NWts.

Los dos electrodos de Ni-MoS<sub>2</sub> utilizan una cantidad de 0,1425 g cm<sup>-2</sup> de MoS<sub>2</sub> que se coloca en la superficie de un catalizador de níquel obteniendo un fuerte enlace covalente entre los dos materiales que es en parte responsable del marcado efecto catalítico. Esto fue corroborado por estudios teóricos de DFT. Se encontró mediante cálculos de DFT que existe una transferencia de carga entre el MoS<sub>2</sub> y los átomos de Ni cercanos. A su vez, esta transferencia de carga se vuelve más importante cuando se coloca una capa extra de Ni sobre el MoS<sub>2</sub>, lo que explica el aumento de la actividad catalítica en el catalizador NMSN en comparación con el NMS.

Aquí se presenta un estudio teórico-experimental donde se analizan posibles estructuras de dos catalizadores de Ni-MoS<sub>2</sub> que utilizan sólo una capa muy fina de MoS<sub>2</sub>. Los mismos son de bajo costo, maximizan el contacto eléctrico y el efecto sinérgico entre materiales siendo altamente activos para la generación de hidrógeno en medio alcalino a temperatura ambiente.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### VALORIZACIÓN DE RESIDUOS OLIVÍCOLAS COMO CARBONES ACTIVADOS PARA SUPERCAPACITORES

A. Mamani<sup>1</sup>, F. Ponce<sup>2</sup>, F. Jerez<sup>2</sup>, P. Ramos<sup>2</sup>, M. Bavio<sup>2</sup>, F. Sardella<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ing. Química, UNSJ, Av. Libertador 1109(O), San Juan, Argentina.

<sup>2</sup>CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Av. del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría, Argentina.

mamani@unsj.edu.ar

**Introducción.** En los últimos años la producción y el almacenamiento de energía limpia ha sido uno de los intereses más explorados de la comunidad científica. Se han desarrollado diferentes materiales para ser usados en supercapacitores, de esta manera polímeros conductores, materiales carbonosos y óxidos metálicos han sido sintetizados y caracterizados. Los carbones activados son por excelencia materiales de tipo capacitivo con una gran capacidad de almacenamiento energético. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de carbón activado físicamente, a partir de la valorización de residuos de la poda de olivo, para su aplicación como materiales de electrodo en supercapacitores [1].

**Materiales y métodos.** El carbón sin activar (CsA) se obtuvo por pirólisis de restos de la poda de olivo en horno a 500°C en ausencia de oxígeno por 120 minutos. Para la activación (CA) se puso en contacto CsA con 0,85 g min<sup>-1</sup> de vapor de agua, a 920°C por 105 minutos. Los carbones fueron caracterizados a través de su área superficial específica, micrografías SEM, FTIR y pH<sub>zpc</sub>. Se realizó la evaluación electroquímica mediante voltamperometría cíclica (VC), medidas galvanostáticas de carga/descarga (GCD) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), en medio básico.

**Resultados.** Los valores de área BET de CsA y CA fueron 100 y 1004 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. CA exhibió una distribución de tamaño de poro en el rango de los mesoporos. A partir del análisis de FTIR y pH<sub>zpc</sub> se determinó que ambos materiales tienen carácter básico y que CA tiene mayor proporción de grupos oxigenados en su superficie. De acuerdo con la VC puede observarse que el CA presenta un voltamperograma casi rectangular y simétrico sin picos presentes y con densidades de corriente superiores al CsA. Mediante GCD se determinó que el CA presenta una capacitancia, energía y potencia específica máximas de 499 F g<sup>-1</sup>, 139 Wh kg<sup>-1</sup> y 200 kW kg<sup>-1</sup>, respectivamente. En el caso del CsA los valores respectivos fueron 231 F g<sup>-1</sup>, 64 Wh kg<sup>-1</sup> y 40 kW kg<sup>-1</sup>. Los resultados EIS muestran un diagrama típico de electrodos porosos, sin embargo el CsA muestra mayores impedancias y características más resistivas que el CA, lo que confirma los resultados voltamperométricos.

**Conclusiones.** Los residuos de la poda de olivo son apropiados para la producción de carbones activados con características adecuadas para el almacenamiento energético en supercapacitores. La activación física promueve el desarrollo de una estructura porosa generando grupos superficiales oxigenados, lo que mejora el proceso de transferencia y almacenamiento de carga. Los valores de capacitancia, energía y potencia específicas se vieron al menos duplicados, alcanzando valores similares a los reportados en la bibliografía.

#### Referencias

- 1) Abioye A.M., Ani F.N, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 52, 1282-1293.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ACTIVIDAD REDOX DE COMPLEJOS DE Cr(III) CON ÁCIDO PICOLÍNICO, ÁCIDO DIPICOLÍNICO Y L-FENILALANINA EN MEDIO APRÓTICO POLAR

Rodríguez Mildred<sup>1</sup>, Jara-Toro Rafael,<sup>2</sup> Dassie Sergio<sup>2</sup> y Pino Gustavo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar. Edificio de Química y Procesos. Caracas 1080A, Apartado 89000, Venezuela.

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET–UNC. Dpto. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina.

[mildredrodrigue@usb.ve](mailto:mildredrodrigue@usb.ve)

#### Introducción:

El complejo Cr(pic)<sub>3</sub> ha sido usado como una de las formas más populares de suplementos de Cr(III) en la dieta diaria porque se lo considera estable. Sin embargo, otros trabajos sugieren que su ligando picolinato podría cambiar el potencial redox del centro metálico cuando interactúa con agentes biológicos reductores como ascorbatos o tioles.<sup>1</sup> De aquí que resulta interesante sintetizar otros complejos de Cr(III) con ligandos de interés biológico como aminoácidos y complementar la función de Cr(III) como oligoelemento para metabolizar insulina.

#### Resultados y Conclusión

Se empleó la técnica de voltamperometría cíclica (VC) para evaluar el comportamiento electroquímico de complejos de Cr(III) en presencia y en ausencia de un ácido Brønsted o de un atrapador de radicales RNO en medio aprótico polar (N,N- dimetilformamida). Los complejos de Cr(pic)<sub>3</sub> y Cr(dipic)<sub>2</sub> (Bis-(2,6-piridinedicarboxilcromato (III) de sodio), muestran una cupla redox reversible en la zona anódica que corresponde a la respuesta electroquímica del centro metálico, mientras que las señales en la zona catódica corresponden al ligando, siendo esta segunda señal reversible para Cr(pic)<sub>3</sub> e irreversible para Cr(dipic)<sub>2</sub>.

El tercer complejo de Cr(III) estudiado fue Cr(phen)<sub>3</sub> (Tris-(2-amino-3-fenilpropanoato) de cromo (III)), el cual a diferencia de los anteriores, mostró una señal electroquímica fuera del intervalo de potenciales de algunos reductores biológicos, su señal irreversible corresponde al metal. Este complejo se puede considerar altamente estable, lo que dificulta su oxidación. Cuando la VC de los complejos Cr(pic)<sub>3</sub> y Cr(dipic)<sub>2</sub> se realiza en presencia de sus respectivos ácidos Brønsted, un protón es liberado y adoptado por el complejo. Todos los complejos en presencia de R-NO, mostraron un cambio apreciable en su respuesta electroquímica. Sin embargo, el complejo Cr(phen)<sub>3</sub> fue el que mostró varios procesos electroquímicos, los cuales están relacionados con cambios en el estado de oxidación del centro metálico.

#### Referencias

- 1) Aviva, L., and Lay, P. *The Nutritional Biochemistry of Chromium (III)*, 2019, Page: 281-321.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOCRISTALES DE CU-MOF74: UN NUEVO MATERIAL CON RESPUESTA ELECTROCATALÍTICA EN LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO

Sara L. Rodríguez<sup>1</sup>, Manuel Sánchez-Sánchez<sup>2</sup>, Juan M. Zamaro<sup>1\*</sup>, José L. Fernández<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL, CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC, C/Marie Curie, 2 28049 Madrid, España.

<sup>3</sup> Instituto de Química Aplicada del Litoral, IQAL (UNL, CONICET) y Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica, PRELINE (FIQ, UNL), Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000, Santa Fe, Argentina.

\*E-mail: zamaro@fiq.unl.edu.ar; jlfernand@fiq.unl.edu.ar

**Introducción.** Recientemente, se ha propuesto el empleo de redes metal-orgánicas (MOFs) para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), dado que son materiales con alta superficie específica, tamaño y forma de poro uniformes y en algunos casos con propiedades redox [1]. El objetivo principal del trabajo, fue sintetizar nanocrisales de Cu-MOF74 [2] y explorar su comportamiento electrocatalítico en la ORR, lo cual no ha sido reportado hasta la fecha.

**Discusión.** Se obtuvo Cu-MOF74 cristalino con intensas señales XRD a  $2\theta$  6.3° y 11.4°. Por SEM se observaron partículas nanométricas, mientras que por EDS se advirtió la presencia de los componentes del MOF (Cu, C y O), con una relación Cu/O = 0,28. La actividad electrocatalítica en la ORR se evaluó en una solución  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.2 M a distintos pH (5-6-7-8-9), mostrando estabilidad en pH 7. Las curvas exhibieron picos catódicos, tanto con electrolito saturado con  $\text{N}_2$  como con  $\text{O}_2$  ( $\approx$  0,136 y 0.166 V, respectivamente) como se observa en Figura 1, debido a un cambio en el estado de oxidación del Cu.

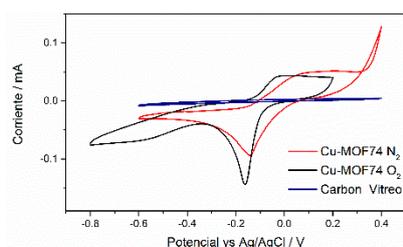


Figura 1. Voltagrama cíclico del Carbón Vítreo y Cu-MOF74 en solución de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.2 M saturada con  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$

Los voltagramas evidencian una buena respuesta electrocatalítica del Cu-MOF74 para la ORR. El agregado de carbón Vulcan<sup>®</sup> aumentó el área electroactiva debido a la mejor conexión entre las partículas del MOF en el electrodo, pero el material mostró inestabilidad. El aumento de la proporción de Nafion mejoró la estabilidad, pero redujo el área electroactiva debido a la menor homogeneidad de la película obtenida sobre el electrodo.

**Conclusión.** Se demostró que Cu-MOF74 presenta buena respuesta electrocatalítica frente a la ORR a pH neutro, que el agregado de carbón mejora la respuesta electrocatalítica, pero desmejora la estabilidad, mientras que una mayor proporción de Nafion genera una peor calidad de la película. Los estudios aportan nueva información sobre la capacidad electrocatalítica de Cu-MOF74 y evidencian que es un MOF interés para su aplicación en la ORR.

#### Referencias

- [1] P-Q. Liao, J-Q. Shen, J-P. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 373, 22–48  
[2] D. Ruano, M. Díaz-García, M. Sánchez-Sánchez, *ChemCatChem* **2015**, 7, 674-681.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EXTRACCION ELECTROQUIMICA DE LITIO POR INSERCIÓN IONICA DE SALMUERA NATURAL USANDO UN REACTOR FLOW-BY: POSIBILIDADES Y LIMITACIONES

Romero Valeria C. E.<sup>1</sup>, Llano Karina<sup>2</sup> y Calvo Ernesto J.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy-CIDMEJu, Centro de Desarrollo Tecnológico General Savio, Palpalá, Jujuy AR-4612, Argentina

romerovce@gmail.com

<sup>2</sup>INQUIMAE, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, AR-1428 Buenos Aires, Argentina

#### Introducción

La extracción sustentable de Cloruro de Litio de salmuera natural, del Salar de Hombre Muerto, Argentina, se realiza en un reactor electroquímico tipo flow-by a corriente constante y se presentan los resultados experimentales (1). Los electrodos de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  son de tipo batería y permiten la intercalación de iones Litio en su estructura cristalina, el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se encuentra en un estado de carga distinto en el anodo y en el catodo (2). El electrolito en el compartimento catodico, es salmuera natural y en el anodico, solución de recuperación KCl 0,1 M (ver Figura 1).

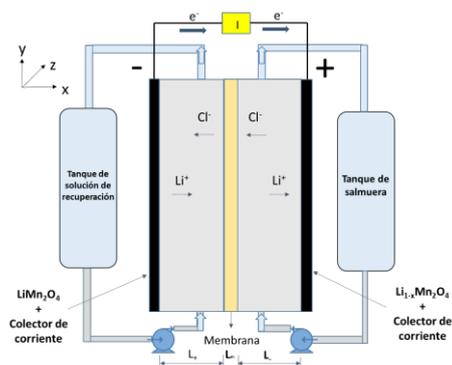


Figura 1

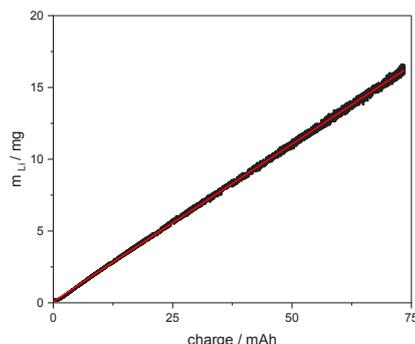


Figura 2

#### Resultados y Conclusiones

En la Figura 2 se observa la respuesta lineal de la masa de Litio extraída de la salmuera natural, en el electrolito de recuperación, como una función de la carga consumida en el proceso, revelando una pendiente de 0,22 mg de Litio por mAh (1).

Se evalúan la máxima corriente aplicada, la eficiencia de corriente y la recuperación de litio por masa de material de inserción de litio y se comparan las configuraciones flow-by y flow-through (1).

#### Referencias

- 1) Romero, V.C.E., Llano K, Calvo E. J., *Electrochemistry Communications*, **2021**, en prensa.
- 2) Romero, V.C.E., Putrino, D.S., Tagliacuzzi, M., Flexer, V., Calvo, E. J., *Journal of The Electrochemical Society*, **2020**, 167.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ALMACENADOR DE HIDRÓGENO A BAJA PRESIÓN PARA USO EN PROTOTIPOS DE SISTEMAS SOSTENIBLES DE ENERGÍA

Gustavo Andreasen <sup>1,2 \*</sup>, Alejandro Bonesi <sup>1,2</sup>, Silvina Ramos <sup>3</sup> y Walter Triaca <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Depto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, La Plata, Argentina

<sup>2</sup>Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Bs. Aires (CIC), Argentina

<sup>3</sup>Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-UNaM, Posadas, Mnes, Argentina

\*gandreasen@inifta.unlp.edu.ar

**Introducción:** La producción de hidrógeno por electrólisis del agua con fuentes de energía renovables y su almacenamiento para su posterior uso, es una de las tecnologías más prometedoras para almacenar energía. El hidrógeno se puede almacenar bajo diferentes formas, pero la más eficiente y segura es como sólido, formando hidruros metálicos, ya que si se usa una aleación metálica adecuada no tiene costos de compresión ni de licuefacción.

El almacenador de hidrógeno conteniendo aleaciones formadoras de hidruros de baja presión de equilibrio se puede cargar rápidamente mediante el uso de generadores de hidrógeno. El hidrógeno almacenado se puede posteriormente usar para alimentar una celda de combustible de H<sub>2</sub>/aire tipo PEM (Proton Exchange Membrane) y así obtener electricidad de manera eficiente. En este trabajo se estudia el comportamiento de un almacenador de hidrógeno a baja presión, para su incorporación a un prototipo integrado de producción de electricidad y combustible para su uso en lugares aislados.

**Resultados:** Se evaluó el comportamiento de un almacenador de hidrógeno conteniendo LaNi<sub>5</sub> durante el proceso de carga a temperatura ambiente al máximo caudal de hidrógeno entregado por el electrolizador (1sL/min) y posteriormente durante el proceso de descarga a ese mismo caudal, alimentando una celda de combustible.

La caracterización del almacenador consistió en controlar su presión dinámica interna y las temperaturas de la pared externa y en el centro del contenedor durante la carga y la posterior descarga. En todos los ensayos de carga realizados el contenedor llegó a su capacidad de 70 sL antes de alcanzar la presión máxima de trabajo del electrolizador. Los ensayos de descarga se realizaron acoplando térmicamente el almacenador con la salida de aire caliente de la celda (55-65 C).

**Conclusiones:** Se construyó un prototipo de almacenador que muestra una excelente capacidad de almacenamiento y recuperación de hidrógeno. Los resultados muestran que utilizando una aleación de baja presión de equilibrio en el contenedor inmerso en aire a temperatura ambiente se logra cargarlo rápidamente a su máxima capacidad, aún a temperaturas de hasta 50 C con un electrolizador productor de hidrógeno tipo PEM, sin requerir compresión adicional. Se demostró también que al acoplar térmicamente el almacenador con la celda de combustible, aumenta su temperatura de operación manteniendo la presión de hidrógeno sobre el valor de corte, logrando recuperar todo el hidrógeno previamente almacenado.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ABORDAR LA COBERTURA DE LA SUPERFICIE DE LOS NANOAGLOMERADOS DE AU Y LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADA: ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS SOBRE LA OXIDACIÓN DEL ÁCIDO ASCÓRBICO

Araujo, Virginia Maria<sup>1</sup>, Pinto, Oscar Alejandro<sup>1</sup> y Paz Zanini, Veronica I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INBIONATEC (UNSE-CONICET). RN9 Km 1125. Villa El Zanjón. CP 4206. Santiago del Estero.  
vir.dr@hotmail.com.ar

#### Introducción

Los electrodos de pasta de carbono (CPE) ofrecen flexibilidad de fabricación, buena relación S/R y versatilidad. La inclusión de nanopartículas de oro (AuNP) aumenta la conductividad, rugosidad y mejora la electrocatalisis.

La oxidación electroquímica del ácido ascórbico (AA) se estudió en diferentes superficies. Sin embargo, el mecanismo de reacción en ellos no se ha investigado en detalle, ni tampoco la morfología de la superficie resultante como consecuencia de la inclusión de AuNP.

Las simulaciones computacionales se aplican en procesos electroquímicos. Uno de los métodos más utilizados son las simulaciones de Monte Carlo (MC), que reproduce los parámetros electroquímicos

#### Resultados

En el presente trabajo, se demostró la formación de nanoaglomerados de AuNP (AuNP<sub>agg</sub>) como consecuencia de la incorporación de grandes cantidades de AuNP en CPE. El efecto de la cobertura superficial por AuNP<sub>agg</sub> (AuNP<sub>agg</sub> SC) sobre las propiedades electroquímicas del CPE-AuNP se analizó mediante la electrooxidación del AA. Los efectos del pH y la velocidad de barrido en el E<sub>pa</sub> y I<sub>pa</sub> fueron investigados por voltamperometría cíclica y permitieron estimar el coeficiente de transferencia y el número de electrones involucrados en el paso de determinación de la velocidad ( $\alpha n_{\alpha}$ ), la constante de velocidad heterogénea estándar ( $k_s$ ), y el coeficiente de difusión del compuesto redox, que es de 0,52 y  $3,5 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$  y  $6,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Para verificar los resultados experimentales, se desarrolló un modelo de gas de celosía y simulación de MC para explicar el comportamiento electroquímico del CPE modificado con AuNP.

#### Conclusiones

Se demostró que a medida que aumenta AuNP<sub>agg</sub> SC, también lo hace I<sub>pa</sub>, mientras que E<sub>pa</sub> se desplaza hacia valores más bajos; lo que sugiere que AuNP<sub>agg</sub> no solo aumenta el área disponible sino que también actúa como electrocatalizador adecuado, facilitando la transferencia de electrones entre el AA y el electrodo. Los valores obtenidos de  $\alpha n_{\alpha}$  y  $k_s$ , verificaron el papel de AuNP<sub>agg</sub> para facilitar la transferencia de electrones.

Por otro lado, se utilizó un modelo de gas de celosía para describir la superficie del electrodo, y los valores de I<sub>pa</sub> y E<sub>pa</sub> se simularon mediante un modelo computacional. Ambos parámetros varían con AuNP<sub>agg</sub> SC. Los resultados experimentales se compararon con los obtenidos por el modelo computacional y se encontraron comportamientos lineales similares. Este resultado verifica la hipótesis de que AuNP<sub>agg</sub> mejora de manera eficiente la transferencia de electrones entre las especies electroactivas y la superficie del electrodo, mejorando las propiedades electroquímicas de los electrodos modificados.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE CARBÓN VÍTREO CON POLIPIRROL- DETERMINACIÓN DE LA CAPACITANCIA

Arias Ofelia<sup>1</sup>, Planes Gabriel<sup>2</sup>, Baena Angélica<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA), CONICET-Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nac. 36, Km 601 (X5804BYA), Río Cuarto, Córdoba, Argentina

[ofelia.arias.p@uni.pe](mailto:ofelia.arias.p@uni.pe)

Las energías renovables (ER) son más amigables con el medio ambiente, en comparación con las energías obtenida de la quema de combustibles fósiles causantes del calentamiento global, sin embargo, las ER son del tipo intermitente por lo que requieren ser almacenadas para su uso continuo [1,2]. Los capacitores son sistemas de almacenamiento de energía prometedores debido a su alta densidad de potencia y larga vida útil. No obstante, su fragilidad y baja resistencia mecánica hace necesario su modificación. Mediante el empleo de polímeros conductores como el polipirrol (Ppy) se logran propiedades interesantes como: alta conductividad eléctrica, buena flexibilidad y maleabilidad [3].

En este trabajo, se modificó la superficie de un electrodo de carbón vítreo con Ppy mediante electropolimerización a diferentes números de ciclos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 1a), se evaluó la variación de la capacitancia con el incremento de número de ciclos. Se obtuvo un valor máximo de capacitancia de  $88,0 \text{ F g}^{-1}$  para 30 ciclos de polimerización (Figura 1b). El Ppy incrementa la capacitancia del carbón vítreo y mejora la conductividad eléctrica, por lo tanto, se plantea como una estrategia interesante para el incremento de la capacitancia, flexibilidad y conductividad de diferentes materiales carbonosos de mayor área superficial.

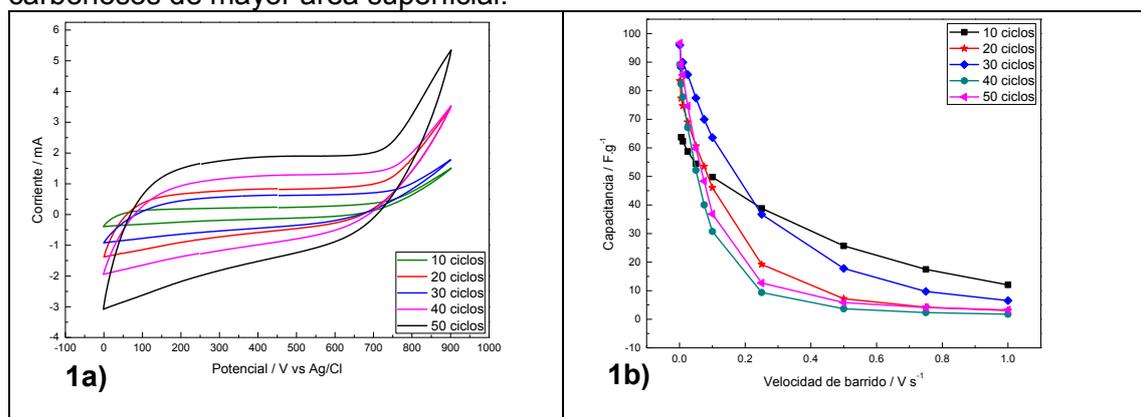


Figura 1. a) Electropolimerización de pirrol sobre electrodo de carbón vítreo en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a diferentes números de ciclos aplicados,  $v$ :  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . b) Gráfico de la capacitancia vs la velocidad de barrido para Ppy depositados en electrodo de carbón vítreo en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### Referencias

- 1) Ahmed, N., *Eur. J. Soc. Sci. Stud.*, 2018, 3,161–172.
- 2) Lukatskaya, M., *Nat. Commun.*, 2016.
- 3) Wang, Z., *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 2020, 139, 100520.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### RECUBRIMIENTOS DE QUITOSANO Y NANOPARTICULAS DE BIO-VIDRIO GENERADO POR DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA SOBRE ACERO PARA USO BIOMÉDICO

Díaz Florencia, Cere Silvia y Ballarre Josefina.

Div. Electroquímica Aplicada – INTEMA (CONICET-UNMdP)  
Av. Colón 10850 – 7600. Mar del Plata  
jballarre@fi.mdp.edu.ar

El uso masivo de acero inoxidable en implantes es todavía una práctica común en muchos países en desarrollo. La optimización de estos materiales tiene un papel clave en el éxito o rechazo de un implante. Para mejorar la oseointegración de un material metálico, pueden realizarse tratamientos de superficie o depositar recubrimientos. Una de las técnicas que pueden utilizarse para obtener capas funcionales es la deposición electroforética. Con esta técnica pueden depositarse partículas como vidrios bioactivos, y bio-polímeros como el quitosano o la gelatina. Estos materiales se presentan como una alternativa promisoriosa ya que son biocompatibles y bioactivos. La manera tradicional de producir vidrios es por fusión. Una alternativa para producir estos vidrios es por el método de sol-gel: consiste en la generación de una red basada en sílice, con una solución hecha a base de alcóxidos. Las ventajas de este proceso incluyen la utilización de temperaturas más bajas, la posibilidad de darle distintas formas al vidrio y la capacidad de doparlo.

El objetivo principal de esta investigación generar recubrimientos funcionales sobre acero inoxidable. Para ello se sintetiza primeramente un vidrio bioactivo a base de silicio utilizando la técnica de sol-gel, en forma de nano-partículas, mediante el método Stoeber. Se utilizan tetraetoxisilano y nitrato de calcio como precursores, en catálisis básica. A partir de estas nanopartículas de vidrio (0.5 y 0.75g/L) y utilizando quitosano, se generan capas mediante deposición electroforética en corriente continua a diferentes potenciales (10-30V) por diferentes períodos de tiempo (3-5 minutos). Como sustrato se utilizan chapas de acero inoxidable de grado quirúrgico. Los recubrimientos obtenidos (con diferentes concentraciones de nanopartículas y diferentes parámetros de deposición) se caracterizaron por técnicas microscópicas y espectroscópicas, así como de superficie (ángulo de mojado, rugosidad). Se obtuvo excelente adhesión de los recubrimientos, así como una homogénea distribución de las nanopartículas de vidrio en la capa (Fig. 1). Luego de 7 días de inmersión en solución SBF (en inglés Simulated Body Fluid), los recubrimientos tienden a disolverse en solución fisiológica, pero ya se presentan depósitos de fosfatos de calcio en su superficie, primer indicio de bioactividad.

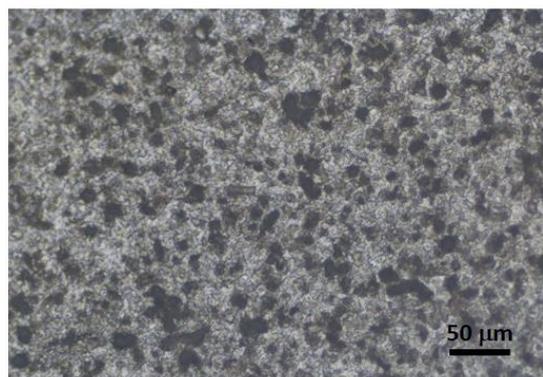


Fig. 1 Recubrimiento de quitosano/0.5 g/L nanopartículas de vidrio a 30V por 3 minutos (Microscopía óptica)



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PINTURAS ANTICORROSIVAS DE BASE ACUOSA PARA LA PROTECCIÓN DE ACERO

Banera Mauro, Byrne Christian, Deyá Cecilia, D'Alessandro Oriana

CIDEPINT-CICPBA-CONICET-UNLP, 52 e/121 y 122, La Plata, B1900AYP, Argentina  
o.dalessandro@cidepint.ing.unlp.edu.ar

#### Introducción

La aplicación de pinturas es el método más empleado para proteger superficies metálicas. Dicha protección es llevada a cabo por un efecto barrera seguido de una acción anticorrosiva debido a la presencia de un pigmento activo. Con el objetivo de disminuir el impacto ambiental de estos recubrimientos los solventes orgánicos tienden a ser reemplazados por agua.

En este trabajo se presenta el estudio electroquímico de las interfaces metal-pintura obtenidas luego de la aplicación de pinturas epoxídicas de base acuosa, formuladas con pigmentos comerciales y aplicadas sobre muestras de acero SAE 1010.

#### Resultados

Las pinturas preparadas mediante una formulación típica se denominaron según el pigmento: ZCPP (polifosfato Zn-Ca), ZAPP (polifosfato Zn-Al) y ZMP (fosfato Zn-Mo). La superficie metálica se arenó y desengrasó previo a la aplicación de los recubrimientos. El espesor de película seca fue de 80  $\mu\text{m}$ . El estudio electroquímico se llevó a cabo mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Se utilizó una celda típica de tres electrodos donde el electrodo de trabajo fue la muestra de acero pintado con un área expuesta de 15,9  $\text{cm}^2$ . El electrolito fue NaCl al 3% y se utilizó una jaula de Faraday. El rango de frecuencia ensayado fue de 65 kHz a 10 mHz, empleando una señal de perturbación de  $\pm 10$  mV de amplitud respecto al potencial de circuito abierto. El ajuste de los datos fue realizado empleando el circuito equivalente de la Figura 1, donde R1 y C1 son la resistencia iónica y la capacidad de la pintura (asociada al efecto barrera), R2 y C2 son la resistencia a la transferencia de carga y la capacidad de la doble capa electroquímica (asociada a la acción anticorrosiva).

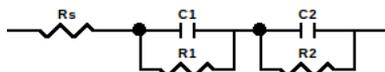


Figura 1. Circuito equivalente empleado para el ajuste de los datos experimentales

#### Conclusiones

Los valores de R1 para ZCPP y ZMP fueron del orden de  $10^6 \Omega/\text{cm}^2$  y de un orden menor para ZAPP, el valor de R2 para ZCPP y ZMP fue del orden de  $10^6 \Omega/\text{cm}^2$  mientras que para ZAPP fue de  $10^5 \Omega/\text{cm}^2$ , los valores de C1 y C2 fueron similares para las tres muestras y del orden de  $10^{-9} \text{F}/\text{cm}^2$ .

La pintura ZCPP muestra una mejor protección para el acero que las ZMP y ZAPP.

#### Referencias

- 1) D'Alessandro, O.; Selmi, G.J.; Di Sarli, A.R.; Romagnoli, R.; Deyá, C., *J. Appl. Electrochem.*, **2019**, 49, 811-822.

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021

## ELECTRODOS 3D DE Ni APLICADOS A LA ELECTROREDUCCIÓN DEL AGUA

Antony Bazan-Aguilar<sup>1,2\*</sup>, Gonzalo García<sup>3</sup>, Elena Pastor Tejera<sup>3</sup>, Angélica M. Baena-Moncada<sup>1,2</sup>

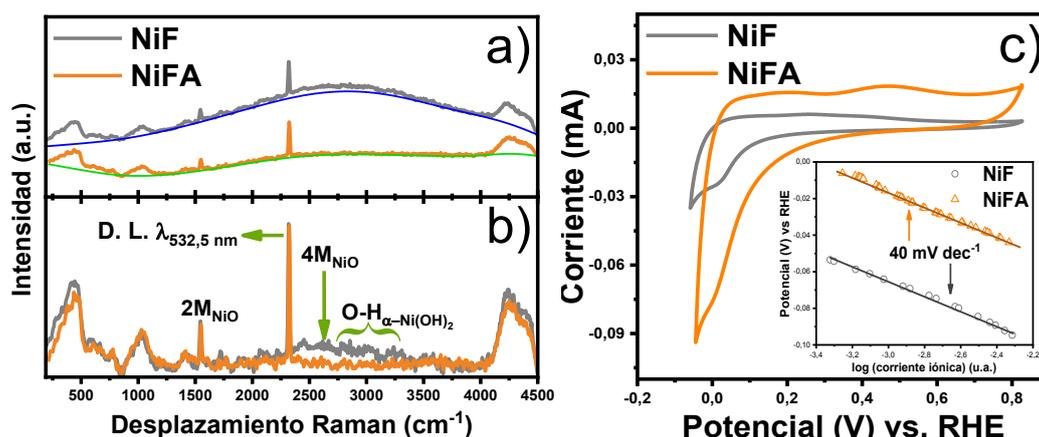
<sup>1</sup>Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rimac, Lima, Perú.

<sup>2</sup>Centro para el desarrollo de materiales avanzados y Nanotecnología, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rimac, Lima, Perú.

<sup>3</sup>Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna (ULL), PO Box 456, 38200, La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España.

\* [abazana@uni.pe](mailto:abazana@uni.pe)

Hoy en día, el H<sub>2</sub> es catalogado como el principal sustituto de los combustibles fósiles.<sup>1</sup> Sin embargo, la producción de H<sub>2</sub> a través de la electrolisis alcalina del agua se encuentra limitada por el alto costo de los electrocatalizadores comerciales.<sup>2</sup> Por ende, es imperativo el desarrollo de electrocatalizadores no-nobles.<sup>3</sup> En esta línea, se indaga en el carácter electrocatalítico de los electrodos 3D de espuma de Ni (NiF) y de su forma activada (NiFA), obtenida por tratamiento ácido en ultrasonido. Mediante el estudio espectroscópico y electroquímico de sus superficies se determina que el proceso de activación remueve la bicapa primigenia de NiO/Ni(OH)<sub>2</sub> en el NiF, lo cual, expone sitios activos de Ni y/o Ni/NiO (**Figura 1a, 1b**). Esto reduce el sobrepotencial de evolución de H<sub>2</sub> ( $m/Z = 2$ ) de 45,7 (NiF) a 6,2 mV (NiFA) en NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sin alterar su cinética (mecanismo de Heyrovsky,  $b \sim 40$  mV dec<sup>-1</sup>), y acelera la desorción del H<sub>2</sub> tras aplicarse una corriente de -5 mA cm<sup>-2</sup> durante 1 h (**Figura 1c**). Lo cual representa una mejora electrocatalítica prometedora.



**Figura 1:** Espectros Raman de los electrodos NiF y NiFA (**a**) antes y (**b**) después de eliminar la señal base por fluorescencia (D.L.  $\lambda_{532,5}$  nm, dispersión Raman de la fuente de excitación láser de 532,5 nm). (**c**) Voltamperometría cíclica de los electrodos NiF y NiFA desde -0,1 a 0,8 V a 20 mV s<sup>-1</sup> en NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. (Insertada) Pendientes de Tafel de los electrodos NiF y NiFA.

### Referencias

- Müller, K.; Airt, W.; *Energy Technol.* **2013**, *1*, 501.
- Naimi, Y.; Antar, A.; *Adv. Hydrog. Gener. Technol.* **2018**.
- Mahmood, N.; Yao, Y.; Zhang, J. W.; Pan, L.; Zhang, X.; Zou, J. J. *Adv. Sci.* **2018**.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PREPARACIÓN DE *COMPOSITES* de NiMo CON NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub>

Victoria Benavente Llorente<sup>1</sup>, Liliana A. Diaz<sup>2</sup>, Gabriela I. Lacconi<sup>1</sup>, Graciela C. Abuin<sup>2</sup>, Esteban A. Franceschini<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> INFIQC-CONICET, Dpto. de Fisicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina

<sup>2</sup> Dpto. de Almacenamiento de la Energía, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. Gral. Paz 5445, San Martín, B1650KNA Buenos Aires, Argentina

victoria.benavente@unc.edu.ar

#### Introducción

Los *composites* de NiMo preparados con nanopartículas (NP) de metales de transición han mostrado mejorar propiedades como micro-dureza e incrementar la resistencia hacia la corrosión de esta aleación<sup>1</sup>. Estas propiedades son de importancia para aplicaciones de estas aleaciones como recubrimientos o como electrocatalizadores para la reacción de desprendimiento de hidrógeno<sup>2</sup>. En este trabajo, se estudió la preparación de *composites* de NiMo con NP de TiO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> mediante electrodeposición pulsada (EDP) y directa (EDD).

#### Resultados

Las imágenes SEM y la información obtenida por EDS muestran que se incorporaron NP de TiO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> durante la EDP de NiMo presentando un 0,3-0,5 %at del metal de transición (W, Ti). Se observó la presencia de NP de TiO<sub>2</sub> principalmente en los bordes de las estructuras globulares de NiMo. En el caso de WO<sub>3</sub>, se observaron sobre y entre estas estructuras globulares (Ver figura 1).

La EDD dio lugar a *composites* de NiMo con hasta un 1,5 %at de metal de transición, mostrando dependencia en la estructura obtenida con la concentración de NP utilizada en el baño de electrodeposición.

#### Conclusiones

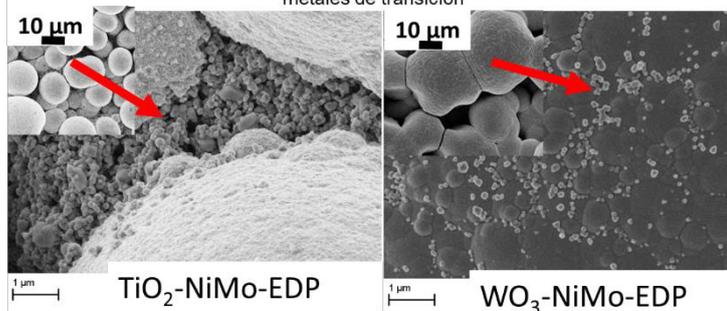
Se logró la preparación de *composites* de NiMo con NP de TiO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> mediante electrodeposición. Las condiciones utilizadas en la EDD permiten una mayor incorporación de NP en el depósito de NiMo, que a su vez impactan más

notoriamente en la estructura superficial de la aleación.

#### Referencias

- 1) Xu Y. et al., *Surf. Coatings Technol.*, **2019**, 363, 216–222.
- 2) A. R. Shetty et al., *Mater. Sci. Energy Technol.*, **2018**, 1, 91-105.

Figura 1. Imágenes SEM de aleaciones de NiMo co-depositadas con NP de metales de transición





## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE *DUTY CYCLE* EN LA PREPARACIÓN DE ALEACIONES DE NiMo MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN PULSADA PARA REACCIÓN DE DESPRENDIMIENTO DE HIDRÓGENO

Victoria Benavente Llorente<sup>1</sup>, Liliana A. Diaz<sup>2</sup>, Gabriela I. Lacconi<sup>1</sup>, Graciela C. Abuin<sup>2</sup>,  
Esteban A. Franceschini<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> INFIQC-CONICET, Dpto. de Fisicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina

<sup>2</sup> Dpto. de Almacenamiento de la Energía, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. Gral. Paz 5445, San Martín, B1650KNA Buenos Aires, Argentina  
victoria.benavente@unc.edu.ar

#### Introducción

Las aleaciones de NiMo han mostrado ser excelentes catalizadores de bajo costo para la reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH)<sup>1,2</sup> durante la electrólisis del agua en medio alcalino. A fin de optimizar condiciones de preparación de electrocatalizadores de NiMo de bajo costo y gran eficiencia, el presente trabajo se enfoca en la preparación de aleaciones de NiMo sobre acero 316L, mediante electrodeposición pulsada (EDP) con ciclos de trabajo (*duty cycle*, DC) de 30 %, 50 % y 70 %.

#### Resultados

A partir de imágenes microscopía electrónica de barrido, se observó que al disminuir el DC la superficie del depósito se torna más globular y menos facetada. Mediante análisis elemental se determinó que al disminuir el DC, se incrementa el % at. de Mo en la aleación. Al incrementarse el contenido de Mo en la aleación, aumenta la densidad de corriente de generación de hidrógeno a un dado potencial (Figura 1). La resistencia a la transferencia de carga, determinada por espectroscopía de impedancia electroquímica, disminuye en la medida que aumenta el % at. de Mo. El análisis de pendientes de Tafel indica que el paso limitante de la velocidad es el mecanismo de Volmer.

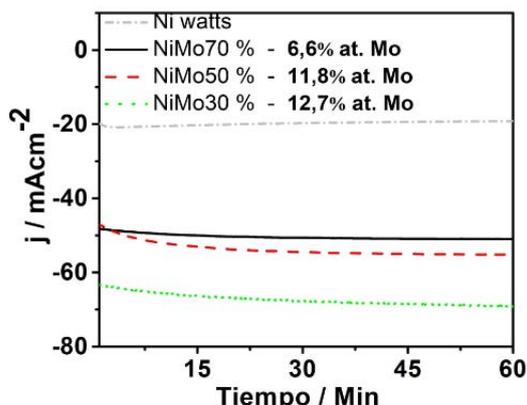


Figura 1. Cronoamperometría (-1,5 V vs electrodo de calomel) de electrodos de NiMo en KOH 1,0 M.

#### Conclusiones

La variación del DC permite controlar las propiedades químicas y estructurales de superficies de NiMo preparadas por EDP. La aleación de NiMo preparada con un DC de 30 %, mostró una mejora del 250 % en la actividad catalítica para la generación de hidrógeno, en relación a un electrodo convencional de Ni Watts.

#### Referencias

- 1) V. Vij et al. *ACS Catal.*, **2017**, 7, 7196–7225.
- 2) G. Abuin et al. *Electrocatalysis*, **2019**, 10, 17-28.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ELECTRODEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS SOBRE SUSTRATOS DE SS 304

Berthe Jazmín, García Silvana G.

Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253 - (8000) Bahía Blanca, Argentina

[jazminberthe20@gmail.com.ar](mailto:jazminberthe20@gmail.com.ar), [sgarcia@criba.edu.ar](mailto:sgarcia@criba.edu.ar)

**Introducción.** La síntesis de nanopartículas de cobre (Cu NPs) o películas delgadas ha recibido una atención considerable debido a su uso en muchas aplicaciones tales como desinfectante para aguas residuales o como material catalizador para reacciones químicas, así como también en microelectrónica y medicina [1]. Estudios recientes han reportado partículas de cobre electrodepositadas en metales de superficie táctil, como el acero inoxidable, con fines antimicrobianos [2]. La electrodeposición resulta una técnica adecuada para tal fin, ya que permite realizar recubrimientos metálicos sobre distintos sustratos, logrando el control del espesor y la microestructura de los mismos. En una primera etapa, se requiere conocer la naturaleza de las reacciones que ocurren sobre el electrodo, el tipo de nucleación y los mecanismos de crecimiento.

El objetivo del presente trabajo fue el estudio de los primeros estadios de la electrodeposición de Cu sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304, mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Las microscopías AFM y SEM fueron utilizadas para la caracterización de las partículas metálicas generadas mediante escalones simples de potencial.

**Resultados y Conclusiones.** Los resultados voltamperométricos revelaron que la electrodeposición de Cu, en la región de potenciales considerada, puede ir acompañada de la reducción de iones  $H^+$ . La forma de los transitorios de corriente potencioestáticos resultó ser la típica de un proceso de nucleación con crecimiento 3D de núcleos limitado por la difusión de las especies electroactivas. El análisis de estos datos, aplicando modelos teóricos existentes de nucleación y crecimiento, indicó una nucleación progresiva con crecimiento 3D bajo control difusional y, en algunos casos, un tipo de nucleación intermedio entre instantáneo y progresivo. Este comportamiento fue corroborado por imágenes de AFM y SEM, las cuales exhibieron depósitos de cobre de diferentes tamaños distribuidos aleatoriamente sobre el acero. A valores de potencial más negativos, se evidenció la formación de estructuras dendríticas, sobre las cuales continúan creciendo cristallitos metálicos de forma hemisférica, lo que probablemente sea indicativo de la adsorción de hidrógeno.

#### Referencias

- 1) Borkow G., Gavia J., *Curr. Med. Chem.*, **2005**, 12, 2163-2175.
- 2) Fan S., Wang J., Guo Q., Zhang W., Sun P., *J. App. Mech. and Mat.*, **2014**, 662, 141-146



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Separación isotópica de $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ por electrodeposición sobre Ni poroso

Cabello Federico<sup>1,2</sup>, Viva Federico<sup>1,2</sup>, Fernández Mauricio<sup>3</sup>, Zubillaga Erica<sup>3</sup> y Corti Horacio<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Física de Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes, (CNEA) Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup>Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN) CNEA-CONICET

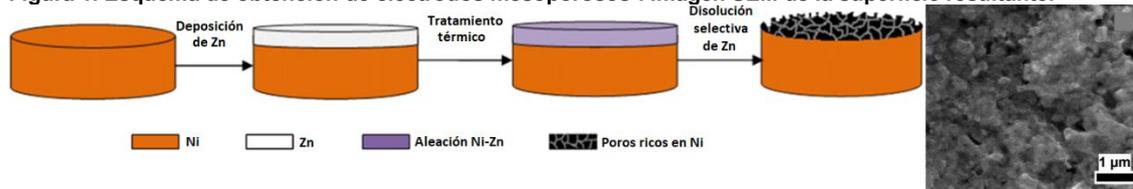
<sup>3</sup>Departamento de Química Analítica, Gerencia de Química, Centro Atómico Constituyentes, (CNEA) Buenos Aires, Argentina.

federicocabello@cnea.gov.ar

Los dos isótopos estables del Li,  $^6\text{Li}$  y  $^7\text{Li}$ , son utilizados extensivamente en procesos vinculados a la industria y tecnología nuclear, donde está en aumento el interés en procedimientos de separación que reemplacen el tradicional uso de mercurio<sup>1</sup>. En este sentido, la separación isotópica por electrodeposición sobre Ni es una alternativa factible justificada en su relativa fácil operación y escalabilidad.

En este trabajo, se estudiaron 2 electrolitos orgánicos diferentes: bis(trifluorometanosulfonil)imida de Litio (LiTFSI) en 1,2 dimetoxietano o monoglisma (DME), y trifluorometanosulfonato de Litio (LiTf) en bis(2-metoxietil) éter o diglisma (DG); siendo el electrodo de trabajo y de referencia alambre de Li, y el contraelectrodo una lámina de Ni. Para esto último, se utilizaron láminas de Ni lisas y láminas mesoporosas obtenidas por un método descrito por Cai et al<sup>2</sup>.

Figura 1. Esquema de obtención de electrodos mesoporosos<sup>2</sup>. Imagen SEM de la superficie resultante.



Las electrodeposiciones fueron controladas por carga total circulada y se hicieron a un sobrepotencial constante determinado previamente por voltametría cíclica. El factor de enriquecimiento R se determinó mediante espectroscopía de masa por termoionización (TIMS), y puede definirse a través de la expresión:

$$R = \frac{(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{original}}}{(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{procesado}}}$$

En la mayoría de los sistemas estudiados (diferentes electrolitos y Ni con baja y alta superficie específica) se observa enriquecimiento en  $^6\text{Li}$ , con valores de R que van entre 1,005 y 1,022, algo menores a los reportados en trabajos similares<sup>3,4</sup>. Se discute la posibilidad de usar electrodos con alta superficie específica para optimizar la técnica de separación isotópica.

### Referencias

- 1) Corti, H., Litio: Un recurso natural estratégico, **2017**, 85-198
- 2) Cai, J., *Int. J. Hydrog. Energy*, **2013**, 38, 934-941
- 3) Black, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 9904-9905
- 4) Valledor J., tesis de maestría UNSAM-CNEA, **2017**.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN DE ESPECIES EN SUPERFICIES Pt/Au DURANTE LA OXIDACIÓN DE CO Y ÁCIDO FÓRMICO

Paula S. Cappellari<sup>1</sup>, Daniela Minudri<sup>1</sup>, Alvaro Y. Tesio<sup>2</sup>, Florencia Fungo<sup>1</sup>, Elena Pastor<sup>3</sup>, Gabriel A. Planes

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA) CONICET, Facultad de Ciencias Exactas Fisicoquímicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy-CIDMEJu (CONICET-Universidad Nacional de Jujuy), Centro de Desarrollo Tecnológico General Savio, 4612 - Palpalá, Jujuy, Argentina

<sup>3</sup> Departamento de Química Física, Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, La Laguna, Tenerife, Spain

pcappellari@exa.unrc.edu.ar

#### Introducción

La oxidación del ácido fórmico (FAO) se presenta como una reacción de notable interés en los campos de electrocatálisis y celdas de combustible debido a su alta densidad de energía, bajo "crossover" de combustible a través de la membrana de polímero y alta fuerza electromotriz teórica. Es sabido que la FAO tiene lugar por un mecanismo dual (figura 1), donde la contribución relativa de cada ruta de reacción depende principalmente de la naturaleza química de la superficie (es decir, Pt, Pd, etc.) y el potencial aplicado. Es así que la FAO en superficies de Pt puro produce envenenamiento de la misma por CO adsorbido ( $\text{CO}_{\text{ad}}$ ). En este contexto, una de las superficies catalíticas más interesantes está formada por una combinación de Pt (activo) y Au (inactivo).



Figura 1. Esquema de oxidación de Ácido Fórmico

#### Resultados

En este trabajo estudiamos el comportamiento de las especies adsorbidas formadas durante la exposición superficial de Pt y Pt/Au al ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), mediante técnicas electroquímicas convencionales. Además, se utilizó FTIR in situ para lograr una mejor comprensión de la interacción superficie-adsorbatos. La superficie de Pt/Au utilizada se obtuvo mediante deposición espontánea de Au, que ha demostrado ser una forma limpia y reproducible de obtener superficies modificadas.<sup>1</sup> A través de cálculos teóricos por DFT (Teoría del Funcional de Densidad) se evalúan las energías de adsorción para CO en superficies de Pt (1 1 1) con átomos de Au.

#### Conclusiones

En el electrodo de Pt/Au, el Au actúa como una barrera dificultando la difusión en la superficie desde/hacia los sitios activos y el principal resultado observable es el desacoplamiento de la actividad catalítica. Los resultados mediante simulación computacional revelan que la presencia de Au en la superficie de Pt modifica la adsorción y difusión de CO sobre los átomos de Pt.

#### Referencias

- 1) P.S. Cappellari, G. García, J. Florez-Montaña, C.A. Barbero, E. Pastor, G.A. Planes, J. Power Sources 296, **2015**, 290–297.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DEL DOPADO CON P EN NANOPARTÍCULAS PtNi SOPORTADAS SOBRE CARBON VULCAN PARA LA ELECTRO-OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

Castagna Rodrigo<sup>1,2</sup>, Alvarez Andrea<sup>1</sup> y Sieben Juan Manuel<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión, Universidad Nacional del Sur. Av. Alem 1253– (B8000CPB) Bahía Blanca – Argentina. <sup>2</sup>CONICET. [jmsieben@uns.edu.ar](mailto:jmsieben@uns.edu.ar)

Las pilas de combustible son ampliamente reconocidas como una alternativa muy atractiva para la obtención eficiente de energía eléctrica a partir de una reacción química. En especial, las celdas de combustible de baja temperatura alimentadas con alcoholes presentan una gran potencialidad para la alimentación de dispositivos de baja potencia y como fuentes secundarias de alimentación de energía eléctrica. En particular el uso de etanol como combustible es interesante porque proporciona una densidad de energía volumétrica cercana a la de la nafta, no es tóxico y principalmente puede obtenerse de la fermentación de biomasa. Este trabajo fue enfocado en la evaluación de la actividad catalítica de sistemas PtNi/C y PtNiP/C con diferentes composiciones atómicas y bajo contenido de Pt para la electrooxidación de etanol (EtOH) y etilenglicol (EG) en medio alcalino. Los electrocatalizadores soportados fueron sintetizados por reducción química de las sales precursoras de Pt, Ni y P con NaBH<sub>4</sub> a temperatura ambiente y luego fueron caracterizados por microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) y diferentes técnicas electroquímicas convencionales. El comportamiento electrocatalítico de los diferentes materiales fue evaluado empleando voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA) en soluciones acuosas 1 M EtOH y 1 M EG en medio alcalino (0,1 M NaOH). Ensayos de XRD y de TEM revelaron que los catalizadores PtNi dopados con P poseen una estructura más amorfa y menor tamaño de partícula comparado con el catalizador sin P. Los experimentos electroquímicos mostraron que los catalizadores bimetalicos PtNi dopados con P presentan un potencial de inicio de reacción más negativo y actividades catalíticas para la oxidación de EtOH y EG entre 2 y 10 veces más elevadas que las desarrolladas por el catalizador sin dopar. Se pudo inferir que la mejora en la actividad catalítica como consecuencia del dopado con P es debida, por un lado a un aumento en el área electroactiva como consecuencia de la reducción en el tamaño de partícula y por el otro a efectos electrónicos y estructurales inducidos por la presencia del fósforo intercalado dentro de la estructura de las partículas bimetalicas PtNi.

**Tabla 1:** Composición, diámetro de partícula, área superficial activa y actividad catalítica de los diferentes catalizadores soportados sobre carbón Vulcan XC-72R activado

Catalizador	Pt (% at.)	Ni (% at.)	P (at. %)	d <sub>p</sub> (nm)	S <sub>w</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	j <sub>(EG)</sub> (mA mg <sup>-1</sup> )	j <sub>(EtOH)</sub> (mA mg <sup>-1</sup> )
A	10,8	83,3	6,0	2,3	147,9	299	449
B	12,7	81,1	6,2	2,2	126,4	118	488
C	18,4	74,2	7,4	2,7	105,1	89	422
D	17,0	83,0	---	5,3	26,6	45	40



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES DE NI SOPORTADOS EN MALLA DE ACERO PARA LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO

Clemente Jhon<sup>1,2\*</sup>, Bazan Antony<sup>1,2</sup>, Baena Angélica<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210 Rimac, Lima, Perú.

<sup>2</sup>Centro para el desarrollo de materiales avanzados y nanotecnología, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210 Rimac, Lima, Perú.

e-mail: [jclemente@uni.pe](mailto:jclemente@uni.pe)

#### Resumen

En las últimas décadas, el uso excesivo de combustibles fósiles se ha generado severos problemas ambientales, lo cual, ha promovido la búsqueda de nuevas formas de energías sostenibles a futuro tales como, la energía solar, eólica o el uso de vectores energéticos como el hidrógeno (1,2). Este último es considerado como el mejor sustituto de los combustibles fósiles debido a sus características eficientes y limpias (3). Entre las diferentes tecnologías de producción de hidrógeno, la electrolisis alcalina del agua se muestra como un enfoque prometedor y sostenible de conversión energética (2,3). Sin embargo, su principal limitación es el uso de electrocatalizadores basados en metales preciosos tales como Pt, Pd y Ru con excelentes características electrocatalíticas, pero con un alto precio y poca estabilidad a largo plazo en condiciones de electrolisis alcalina lo cual, restringe sus aplicaciones (3). Varios tipos de catalizadores basados en metales de transición (Ni, Fe y Co), abundantes en la tierra, han registrado prometedores resultados (bajos sobre-potenciales y elevadas densidades de corriente) sobre la reacción de evolución de hidrógeno (HER). En el presente trabajo se usó como sustrato una malla de acero inoxidable (1,0 cm<sup>2</sup>) cuya composición principal es Ni, Cr y Fe, metales catalíticamente activos. La malla se lavó con etanol y se activó químicamente con HCl 5 mol L<sup>-1</sup>, mediante ultrasonido. Sobre la malla activada se electro-depositaron nanoestructuras de Ni aplicando una densidad de corriente constante de -1 mA cm<sup>-2</sup> durante 30, 60 y 120s. Para luego estudiar sus propiedades físicoquímicas y su comportamiento electrocatalítico sobre la HER. Como resultado, se destaca el comportamiento electrocatalítico del sistema de Ni/malla de acero después de 30s de electrodeposición, el cual registra un onset de 300 mV en comparación con la de malla de acero inoxidable que tiene 250 mV (figura 1b).

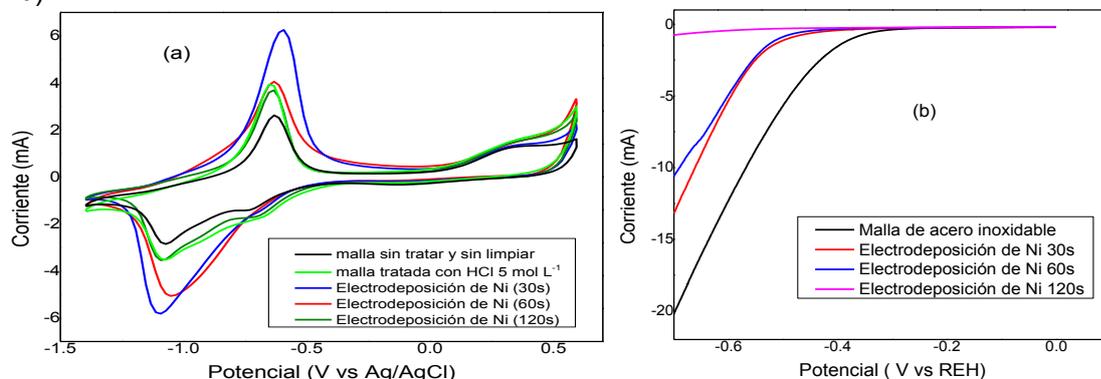


Figura 1: (a) Voltamperometría cíclica de malla de acero inoxidable modificada con Ni a 50 mVs<sup>-1</sup> (b) Voltamperometría lineal de barrido de la malla de acero inoxidable modificada con Ni a 1 mVs<sup>-1</sup>; ambas figuras en KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

#### Referencias

1. Liu H, Zeng S, He P, Dong F, He M, Zhang Y, et al. *Electrochim Acta*. 2019;299:405–14.
2. Yang X, Chen QQ, Wang CJ, Hou CC, Chen Y. *J Energy Chem*. 2019;35:197–203.
3. Zhu S, Chang C, Sun Y, Duan G, Chen Y, Pan J, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3), 1810-1821.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACION DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN NPs DE Au Y PELICULAS PELGADAS MESOPOROSAS MEDIANTE LA TECNICA DE DEFLECCION DE HAZ DE LUZ (PBD)

Coneo Rodríguez Rusbel<sup>1</sup>, Angelomé Paula<sup>2</sup>, Planes Gabriel, Barbero Cesar<sup>1</sup> y Bruno Mariano<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Nacional de Río Cuarto – IITEMA, Río Cuarto, Argentina

<sup>2</sup> Centro Atómico Constituyentes, Av. Gral. Paz 1499, San Martín, Buenos Aires  
rconeo@exa.unrc.edu.ar

#### Introducción

Los electrodos basados en materiales nanoestructurados presentan ciertas ventajas en términos electroquímicos 1. El uso de nanopartículas (NPs) metálicas y películas delgadas mesoporosas (pDM) constituyen una alternativa, en el desarrollo de electrodos avanzados. El interés se basa en aprovechar las ventajas de cada material por separado, combinándolas en un único sistema electroquímico. En el presente trabajo, se sintetizaron materiales nanoestructurados basados en NPs de Au soportadas en pDM de TiO<sub>2</sub>, sobre sustratos conductores (ITO) y evaluados mediante Voltamperometría cíclica (CV) y la técnica de Deflexión de haz de luz (PBD).

#### Resultados

Las NPs de Au fueron sintetizadas “in situ”, sumergiendo los pDM en una solución precursora y posterior reducción con NaBH<sub>4</sub>. Los sistemas obtenidos fueron caracterizados mediante CV y PBD. Para evaluar el intercambio de iones acoplado al proceso de oxidación y reducción fue utilizada la PBD. La señal de PBD fue monitoreada entre -0.2 y 0.7 V vs Ag/AgCl. Durante el barrido positivo se observa una deflexión positiva de la señal, que corresponde a un cambio en el gradiente de concentración de iones cerca de la superficie del electrodo debido al movimiento de aniones, desde el seno de la solución hacia electrodo.

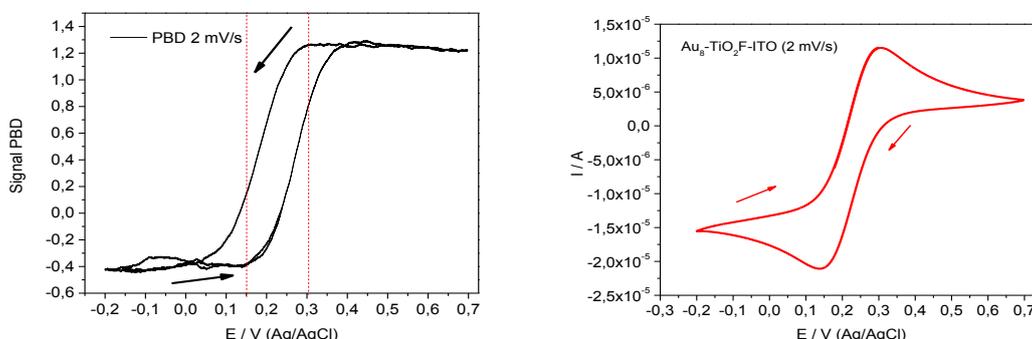


Figura 1. A) Señal de PBD Au Nps- pDM TiO<sub>2</sub>, B) CV PBD Au Nps- pDM TiO<sub>2</sub>, en 1 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>– 0.1 M KCl. 2 mV/s, ER Ag/AgCl.

Fue posible el estudio electroquímico de los sistemas sintetizados a partir de NPs de Au y pDM de TiO<sub>2</sub> mediante la técnica electroquímica “in situ” PBD y VC. El comportamiento observado podría estar asociado al de un arreglo de microelectrodos.

#### Referencias

- 1) Rodríguez, R. C. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2018**, 254, 603-612.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODEPÓSITOS Ni-W OBTENIDOS EN BAÑOS DE ELECTRODEPOSICIÓN CON DISTINTAS CONCENTRACIONES DE NiSO<sub>4</sub>

Courtade Ana C.<sup>1</sup>, Orrillo Patricio A.<sup>1,2</sup>, Ribotta Susana B.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, Ayacucho 471 (4000) San Miguel de Tucumán.

<sup>2</sup> INQUINOA-UNT-CONICET, Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, Ayacucho 471 (4000) San Miguel de Tucumán.

[courtadeanacecilia@gmail.com](mailto:courtadeanacecilia@gmail.com)

**Introducción:** Una forma de prevenir los efectos causados por la corrosión es el uso de métodos de protección, como la electrodeposición de un metal sobre un material base. Este método presenta ventajas frente a otros tratamientos de protección porque es de bajo costo y requiere equipamiento sencillo. Las aleaciones Ni-W presentan alta dureza y buena resistencia a la corrosión, aunque la temperatura empleada en el proceso de electrodeposición es elevada, desde el punto de vista de un proceso tecnológico, por lo que es necesario disminuir dicha temperatura. **Objetivo:** Obtener aleaciones Ni-W a 55°C, empleando la técnica galvanostática pulsante de onda cuadrada simétrica, a partir de baños de electrodeposición con distintas concentraciones de NiSO<sub>4</sub>, caracterizar los electrodepósitos obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y evaluar su resistencia a la corrosión mediante técnicas electroquímicas. **Resultados:** Se emplearon las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (CV), potencial a circuito abierto (OCP) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Al disminuir la temperatura del baño de electrodeposición de 65°C a 55°C, disminuye el porcentaje de W en la aleación. Se efectuaron voltamperogramas de la aleación Ni-W obtenida a partir de baños de electrodeposición con diferentes concentraciones de NiSO<sub>4</sub> y se compararon con los obtenidos para acero al carbono. La aleación no presenta el pico de corriente asociado a la formación del óxido de hierro y no muestra la histéresis característica asociada a la corrosión por picado. El OCP para los electrodos recubiertos con la aleación se desplaza hacia valores más positivos con respecto a los electrodos de acero al carbono. Los diagramas de Nyquist de las aleaciones obtenidas a partir de baños de electrodeposición con distintas concentraciones de NiSO<sub>4</sub> difieren de los presentados por electrodos de acero, ya que en los primeros no se observa la difusión debida a la formación de óxido de hierro, lo que podría indicar que el proceso de corrosión se ve minimizado. En las microfotografías SEM la superficie exhibe una estructura tipo coliflor, similar a la encontrada para los electrodepósitos realizados a 65°C. Al disminuir la concentración de NiSO<sub>4</sub> del baño de electrodeposición, el porcentaje de W aumenta, según los resultados de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). **Conclusiones:** Se puede concluir que al disminuir en un 33% la concentración del NiSO<sub>4</sub> del baño de electrodeposición en la obtención de las aleaciones Ni-W sobre acero al carbono, el recubrimiento continúa siendo efectivo contra la corrosión.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EXTRACTOS ACUOSOS DE ROMERO, LAUREL Y FALSO INCIENSO COMO ANTICORROSIVOS PARA LA PROTECCIÓN DEL ACERO SAE 1010

Byrne Christian, Selmi Gonzalo, Deyá Cecilia, D'Alessandro Oriana

CIDEPINT-CICPBA-CONICET-UNLP, 52 e/121 y 122, La Plata, B1900AYP, Argentina  
o.dalessandro@cidepint.ing.unlp.edu.ar

#### Introducción

La aplicación de imprimaciones temporarias para proteger superficies metálicas durante cortos períodos de tiempo resulta de gran interés en la industria. Esta protección es llevada a cabo principalmente por el pigmento o aditivo anticorrosivo, ya que la película orgánica seca de la imprimación es muy delgada. Además, al ser promotoras de adhesión sirven de base para las siguientes capas de pintura de un sistema de pintado.

Con el objetivo de disminuir el impacto ambiental de estos recubrimientos, que contienen agua como parte de la mezcla de solventes, se busca que los otros componentes también sean amigables con el medio ambiente.

En este trabajo, se presentan tres potenciales aditivos para formular nuevas imprimaciones protectoras para el acero SAE 1010 que reemplacen a pigmentos anticorrosivos clásicos como el tetroxicromato de zinc.

#### Resultados

Los extractos acuosos de las hojas de las plantas perennes romero (*Rosmarinus officinalis*), laurel (*Laurus nobilis*) y falso incienso (*Plectranthus coleoides*) se obtuvieron mediante la técnica de maceración. Luego se prepararon diferentes concentraciones de cada uno de ellos en un medio NaCl 0,1 M para determinar la concentración que proporciona mayor eficiencia inhibitoria. Los ensayos de polarización lineal se realizaron a las 2, 5 y 24 horas de contacto metal-solución con un potenciostato, seleccionando un rango de barrido de  $\pm 20$  mV a partir del potencial a circuito abierto y utilizando una velocidad de barrido de 0,25 mV/s. Se utilizó una celda constituida por un electrodo de 0,28 cm<sup>2</sup> de área expuesta como electrodo de trabajo (pulido con lijas con número de granos 220, 320, 400 y 600 inmediatamente previo a su empleo), un electrodo de Pt como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia y se trabajó con agitación mecánica de 300 rpm.

#### Conclusiones

Luego de 24 h de contacto se encontraron las concentraciones óptimas de cada extracto, romero 0,03% p/v, laurel 0,05 % p/v y falso incienso 0,17 % p/v, alcanzando eficiencias inhibitorias de 88,2%, 86,4% y 95,6%, respectivamente.

Los resultados indican que los extractos inhiben la corrosión del acero SAE 1010 y podrían ser incorporados en imprimaciones para una buena protección de este metal.

#### Referencias

- 1) Verma, C; Ebenso, E.E.; Bahadur, I; Quraishi, M.A., *J. Mol. Liq.*, **2018**, 266, 577-590.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE MATERIALES OBTENIDOS POR PIROLISIS DE FTALOCIANINA DE HIERRO

Davia Federico G.<sup>1</sup>, Williams Federico J. y Calvo Ernesto J.

INQUIMAE. Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

<sup>1</sup> fdavia@qi.fcen.uba.ar

#### Introducción

Recientemente ha habido un gran interés en el desarrollo de materiales que puedan reemplazar al platino como catalizador de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en celdas de combustible. Algunos estudios han mostrado que materiales basados en la pirolisis de compuestos orgánicos con centros piridínicos y pirrólicos poseen una sorprendente actividad catalítica<sup>[1,2]</sup>. La naturaleza de los sitios activos y el mecanismo de la reacción siguen siendo motivos de controversia debido a la complejidad química de estos materiales. En este trabajo se estudió el efecto de la temperatura de pirólisis de materiales sintetizados a partir de carbón vulcan y ftalocianina de hierro (FePc) en su actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno en medio básico. Se desarrolló un modelo de impedancia electroquímica que permite caracterizar las propiedades porosas de un film de catalizador depositado sobre un electrodo de disco. Extendiendo el modelo de Koutecky-Levich a electrodos porosos se derivó una expresión análoga que permite corregir la actividad de manera que quede expresada por unidad de área electroactiva (actividad específica). Los materiales fueron caracterizados por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y voltametría cíclica en atmósfera inerte con la finalidad de correlacionar la composición superficial con la actividad específica de los materiales.

#### Resultados y conclusiones

La determinación de la actividad electrocatalítica a partir de la técnica de electrodo rotatorio de disco mostró ser poco reproducible y muy sensible a las condiciones de depósito del film del catalizador. Las propiedades porosas de los electrodos empleados, determinadas por impedancia, explicaron la dispersión observada en las curvas de barrido catódico, y las relaciones halladas experimentalmente se correspondieron con las predichas por la expresión de K-L extendida a electrodos porosos. De dicho análisis se determinó la actividad específica de los materiales.

La composición de la superficie determinada por XPS y la carga voltamétrica de FePc mostraron que Fe y N estaban presentes en todas las superficies, que la relación N: Fe de FePc se conservaba hasta 600 ° C y disminuía a 800°C, lo que evidenciaba que los sitios activos de FePc se perdieron luego de pirolizar a 800°C.

Se encontró una muy buena correlación ( $R^2=0.955$ ) entre la actividad específica y la concentración superficial de FePc electroactiva, sugiriendo que no se formaron nuevos sitios activos por el tratamiento térmico, sino que cambió su concentración superficial y el área específica de los catalizadores.

El análisis realizado independiza la actividad del área específica de los catalizadores, lo que facilita en gran medida la elucidación de sitios activos.

#### Referencias

- [1] R. JASINSKI, *Nature* **1964**, *201*, 1212–1213.
- [2] G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Science* (80-. ). **2011**, *332*, 443 LP – 447.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE UNA NUEVA METODOLOGÍA ELECTROQUÍMICA PARA LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS DE INMUNOREACCIONES SOBRE ELECTRODOS

Di Tocco Aylén<sup>1</sup>, Boffadossi Micaela<sup>1</sup>, Robledo Sebastián Noel<sup>2</sup>, Fernández Héctor<sup>1</sup>, Zon María Alicia<sup>1</sup>, Arévalo Fernando Javier<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Electroanalítica (GEANA). Universidad Nacional de Río Cuarto. Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS, CONICET-UNRC), Agencia Postal No. 3 (5800), Río Cuarto, Argentina.

<sup>2</sup>Grupo de Electroanalítica (GEANA), (IDAS, CONICET-UNRC). Agencia Postal No. 3, 5800 Río Cuarto, Argentina.

Email: aditocco@exa.unrc.edu.ar

#### Introducción

El desarrollo de inmunosensores electroquímicos para la detección de contaminantes ambientales es de gran interés por su simplicidad, alta sensibilidad y intervalo analítico extendido. Debido a que el anticuerpo se inmoviliza sobre un electrodo, es importante conocer los parámetros cinéticos involucrados en la inmunoreacción sobre el mismo. En este trabajo se introduce el uso de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) para determinar la cinética de la inmunoreacción en tiempo real.

#### Resultados y Conclusiones

Se desarrolló una nueva metodología para monitorear, en tiempo real, las inmunoreacciones en el electrodo basado en EIE, permitiendo caracterizar los parámetros cinéticos de la inmunoreacción entre el nano-anticuerpo monoclonal anti microcistina-LR (Nab A2) (el que tiene una biotina en el extremo carboxilo-terminal) inmovilizado sobre la superficie del electrodo y microcistina-LR. La inmovilización de Nab A2 sobre el electrodo se realizó a partir del complejo biotina-estreptavidina. Para ello, un electrodo de carbono vítreo se oxidó electroquímicamente. Luego, los grupos carboxilo se activaron mediante la química EDC/NHS, y se los hizo reaccionar con los grupos amina presentes en la estreptavidina, para luego unirse al Nab A2. Se optimizó la electro-generación de grupos carboxilo en la superficie del electrodo. Asimismo, cada etapa de la modificación de la superficie del electrodo fue analizada por voltamperometría cíclica y EIE. Se obtuvieron los perfiles de asociación entre el Nab A2 y microcistina-LR a partir de la variación de la impedancia total ( $Z$ ) en función del tiempo. Se determinó que la reacción obedece una cinética de primer orden. Para diferentes concentraciones de microcistina-LR (entre 10 a 100 ng mL<sup>-1</sup>) se analizó  $\partial Z/\partial t$  vs  $Z$ . Se determinaron valores de constantes de velocidad de las reacciones de asociación y disociación ( $k_{as} = (1,4 \pm 0,3) \times 10^6$  mol<sup>-1</sup> L s<sup>-1</sup> y  $k_{dis} = (2,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup>). La constante de disociación  $K_D$  fue  $(1,4 \pm 0,9)$  nmol L<sup>-1</sup>. Así, se logró desarrollar una nueva metodología para determinar los parámetros cinéticos de una inmunoreacción que permitirá optimizar la inmovilización de anticuerpos en el electrodo y evaluar posibles cambios en la afinidad de los anticuerpos tras la inmovilización. Esta metodología se puede aplicar a electrodos de diferentes materiales en la construcción de inmunosensores, mostrando una gran ventaja sobre la resonancia de plasmón superficial y la microbalanza de cristal de cuarzo.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MATERIALES COMPUESTOS DE CARBUROS METÁLICOS Y LÍQUIDOS IÓNICOS PARA LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO

Díaz-Coello Sergio, García Gonzalo y Pastor Elena.

Instituto de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna, Apartado 456, San Cristóbal de La Laguna, España.  
sdiazcoe@ull.edu.es

Una opción para abaratar la producción de H<sub>2</sub> de alta pureza puede ser el desarrollo de catalizadores sin metales nobles, activos para las reacciones en electrolizadores de agua. Así, los carburos de metales de transición (TMCs) surgen como una alternativa al platino para esta aplicación [1]. Por otra parte, los líquidos iónicos (ILs) han generado interés en aplicaciones electroquímicas debido a sus propiedades eléctricas y mecánicas [2]. En este trabajo se han elaborado materiales compuestos con TMCs y hexafluorofosfato de octilpiridinio (OPy), realizando su caracterización físicoquímica por microscopía electrónica y espectroscopía Raman. La actividad frente a la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en medio alcalino se ha estudiado mediante espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS).

Los resultados muestran que la presencia de OPy en la mezcla afecta a los tamaños de partícula y a las vibraciones detectadas por espectroscopía Raman (principalmente óxidos). Esto produce diferencias en las actividades electrocatalíticas de los materiales, desplazando el sobrepotencial de la HER.

Se concluye que el IL afecta a la estabilidad de los óxidos superficiales, disminuyendo para los TMCs del grupo VI (W y Mo) pero aumentando para el VC y el TiC. Este cambio en la estabilidad de los óxidos presentes podría ser la causa de las diferencias en la actividad catalítica y de tamaños de partícula detectados (Tabla 1).

**Tabla 1. Recopilación de tamaños de partícula y sobrepotencial ( $\eta$ ) determinados mediante DEMS en medio NaOH 0.1M a 1 mV·s<sup>-1</sup> para los materiales estudiados en este trabajo.**

Muestra	Tamaño partícula sin IL / nm	Tamaño partícula con IL / nm	$\eta$ sin IL / mV	$\eta$ con IL / mV
W <sub>2</sub> C	662	544	275	190
WC	259	242	110	100
Mo <sub>2</sub> C	484	420	185	145
VC	334	357	260	360
TiC	31	35	334	334

#### Referencias

- 1) Liu, Y., Kelly, T.G., Chen, J.G., Mustain, W.E., ACS Catal. **2013**, 3, 1184-1194
- 2) Appetecchi, G.B., Kim, G.T., Montanino, M., Alessandrini, F., Passerini, S., J. Power Sources **2011**, 196, 6703-6709

**Agradecimientos:** este trabajo ha sido financiado por el MICINN mediante el proyecto ENE2017-83976-C2-2-R (cofinanciado con FEDER) y el PCI2020-112249. G.G. agradece al programa Viera y Clavijo (ACIISI y ULL) y S.D.C. a la ACISII por la financiación de sus contratos post- y pre-doctoral, respectivamente.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE SULFAMETAZINA CON ÁCIDOS HÚMICOS

Dionisi Carla<sup>1,2</sup>, Juárez Ana Valeria<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dpto de Físicoquímica - INFIQC, FCQ, UNC. Ala 1, Pab. Argentina. Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Agropecuarias, UNC. Av. Valparaíso s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

[cdionisi@agro.unc.edu.ar](mailto:cdionisi@agro.unc.edu.ar), [vjuarez@unc.edu.ar](mailto:vjuarez@unc.edu.ar)

#### Introducción:

Las producciones pecuarias generan grandes volúmenes de efluentes, que se concentran en pequeñas áreas aledañas al sistema productivo. Estos residuos son una fuente de nutrientes interesante para la agricultura, sin embargo también pueden tener metales pesados, antibióticos, microorganismos patógenos y otras drogas veterinarias<sup>(1)</sup>. En diferentes estudios se encontró presencia de antibióticos veterinarios principalmente por consecuencia de la aplicación de estos efluentes como fertilizantes<sup>(2,3)</sup>. Los métodos electroquímicos aplicados a ITIES permiten estudiar la transferencia de especies cargadas y dilucidar comportamientos de complejos o interacciones entre moléculas<sup>(3)</sup>. El objetivo de este trabajo fue caracterizar la interacción entre STZ y ácidos húmicos (HA) que permitan proyectar el comportamiento del antibiótico en el suelo.

#### Resultados:

Se realizó el estudio de interacción de STZ con HA variando las concentraciones y pH de la solución acuosa: pH 2, 3, 4. La mayor interacción observada fue a pH 2, la disminución en la corriente indica que la STZ es retenida por interacción hidrofóbicas con el HA. Esta interacción es mayor a medida que aumenta la concentración de HA, para 5mg/10ml hay una disminución de la corriente del 36%, para 25 mg/10mL un 48%. A valores de pH más altos no se observan cambios significativos en la respuesta de STZ en presencia y ausencia de HA, lo cual puede deberse a que no hay interacción que se pueda observar, o que esta metodología no permite ver el comportamiento del fármaco y HA a esos valores de pH. El cambio de cargas en las moléculas (STZ y HA) con el pH afectan la respuesta observada.

#### Conclusiones:

La interacción de STZ y HA se pudo observar a pH2, donde la corriente observada disminuye en presencia de HA en el sistema. Para poder proyectar un comportamiento de STZ en el ambiente es necesario complementar con otras metodologías, ya que el valor del pH del suelo es cercano a 7. A pH mayores no se observa interacciones significativas con la metodología empleada en este trabajo. De los resultados obtenidos, podemos decir que la STZ podría no tener una gran retención por parte del suelo, por lo que se recomienda monitorear en las napas cercanas al sector productivo para detectar si se encuentra el compuesto en el agua.

#### Referencias

- 1) Herrero, M. A., Gil, S. B. *Ecología austral*, **2008**, 18, 273-289.
- 2) Kim, S. C., Davis, J. G., Truman, C. C., Ascough II, J. C., Carlson, K. *J Haz. Mat.* **2010**, 175, 836-843.
- 3) Tang, T., Yang, C., Wang, L., Jiang, X., Dang, Z., Huang, W. *Env. Sc. Poll. Research*, **2018**, 25, 11576-11583.
- 4) J. Riva, A.V. Juárez, L.M. Yudi. *Electroanal.* **2010**, 22, 413-418.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ELECTRODEPOSICION DE ALEACIONES Ni-W SOBRE SUPERFICIES RUGOSAS DE ACERO AL CARBONO Y SU RESISTENCIA A LA CORROSION

Dominguez Cecilia C<sup>1</sup>, Jandar Cecilia N.<sup>1</sup>, Orrillo Patricio A.<sup>1,2</sup>, Ribotta Susana B.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, Ayacucho 471 (4000) San Miguel de Tucumán.

<sup>2</sup> INQUINOA-UNT-CONICET, Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, Ayacucho 471 (4000) San Miguel de Tucumán.

[kharolyn18@hotmail.com](mailto:kharolyn18@hotmail.com)

**Introducción:** Las aleaciones Ni-W obtenidas por electrodeposición y utilizadas como recubrimiento son de gran interés debido a su amplia gama de aplicaciones en ingeniería, sus propiedades electrocatalíticas y por su admirable micro-dureza y resistencia al desgaste y a la corrosión. **Objetivo:** Calcular el área de electrodos de diferente rugosidad utilizando el programa ImageJ, obtener electrodepositos de aleaciones Ni-W sobre los electrodos y evaluar su resistencia a la corrosión en medios agresivos conteniendo iones cloruro. **Parte experimental:** Se diseñaron patrones de rugosidad sobre electrodos de acero al carbono empleando métodos mecánicos, obteniéndose superficies de rugosidad variable, controladas previamente al proceso de electrodeposición mediante un microscopio metalográfico. Para el cálculo de área de los electrodos se utilizaron microfotografías tomadas con microscopio electrónico de barrido (SEM) empleando el programa de procesamiento de imágenes ImageJ. Para la obtención de los electrodepositos de Ni-W sobre acero se utilizaron técnicas electroquímicas galvanostáticas pulsantes. Se trabajó controlando pH, temperatura, densidad y distribución de la corriente y la amplitud y frecuencia de los pulsos aplicados. Para el estudio de los electrodepositos obtenidos se emplearon las técnicas de potencial a circuito abierto (OCP), voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). La caracterización de la superficie de los electrodos se realizó mediante SEM. **Resultados:** El procesamiento de las imágenes de SEM por ImageJ permitió calcular el área de los electrodos rugosos. Las medidas de OCP muestran que la aleación Ni-W electrodepositada sobre superficies de acero de diferentes rugosidades presenta valores de potenciales más positivos con respecto al acero. En los voltamperogramas de electrodos de acero se observa histéresis, lo que se asocia a corrosión por picado. Esto último no se presenta para las aleaciones Ni-W, independientemente de la rugosidad del sustrato y, por otra parte, se produce una disminución muy marcada de los valores de densidad de corriente máxima alcanzada para los electrodepositos en comparación con el acero. La técnica de EIS reveló un aumento de la resistencia de polarización en los diagramas de Nyquist para la aleación con respecto al acero, lo que indica que la aleación presenta mayor resistencia a la corrosión en las soluciones agresivas estudiadas, en concordancia con lo observado a partir de las medidas de CV. Las medidas de SEM permitieron obtener información acerca de la rugosidad de la superficie y observar la uniformidad de las aleaciones electrodepositadas. **Conclusiones:** Se pudo calcular el área de electrodos de rugosidad variable mediante el software ImageJ y se demostró la eficiencia del electrodeposito Ni-W contra la corrosión del acero, obteniéndose los mejores resultados para las superficies de mayor rugosidad.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CATALIZADORES DE $\text{MnO}_2$ Y $\text{Co}_3\text{O}_4$ SOPORTADOS SOBRE MATERIALES GRAFÉNICOS PARA SU USO COMO CÁTODO EN PILAS DE COMBUSTIBLE ALCALINAS DE ETANOL DIRECTO

Fajardo Sergio<sup>1</sup>, Ocón Pilar<sup>2</sup> y Pastor Elena<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna, Apartado 456, San Cristóbal de La Laguna, España.

<sup>2</sup> Universidad Autónoma de Madrid, Departamento de Química Física Aplicada, C/Francisco Tomás y Valiente 7, 28049, Madrid, España.  
sfajardo@ull.edu.es

La reacción de reducción del oxígeno (RRO) juega un papel fundamental en numerosos dispositivos de conversión de energía, como es el caso de las pilas de combustible. La cinética lenta de esta reacción hace necesario el uso de catalizadores, siendo los materiales basados en Pt los que mejores resultados ofrecen. Sin embargo, la necesidad de paliar desventajas del Pt como su elevado coste o su baja tolerancia al CO y a los alcoholes, han fomentado el desarrollo de nuevos catalizadores, destacando los materiales carbonosos dopados como el grafeno o los nanotubos de carbono, debido a sus propiedades electrónicas y fisicoquímicas<sup>1</sup>, así como su alta actividad catalítica frente a la RRO al introducir heteroátomos dopantes como el N, S, B, F y P<sup>2</sup>. Por otro lado, diversos trabajos demuestran que la presencia de óxidos metálicos, como el  $\text{MnO}_2$  o el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , también pueden favorecer la RRO<sup>3</sup>.

En este trabajo, se ha sintetizado óxido grafeno reducido dopado con N y S (SN-rGO) por el método de Hummers modificado, y se ha utilizado como soporte para la deposición de cobalto y manganeso, obteniéndose  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SN-rGO}$  y  $\text{MnO}_2/\text{SN-rGO}$ . Estos materiales se emplearán como catalizadores catódicos en pilas de combustible alcalinas de etanol directo. La caracterización fisicoquímica se llevó a cabo por espectroscopía Raman, microscopía electrónica de transmisión con EDX, difracción y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Las propiedades electroquímicas se estudiaron haciendo uso de un electrodo de disco-anillo rotatorio y aplicando las técnicas de voltamperometría cíclica y de barrido lineal. La tolerancia al etanol se determinó mediante cronoamperometría. Los resultados obtenidos se compararon con un electrodo de Pt soportado sobre carbón al 20 % en peso. Las medidas demuestran una elevada actividad electrocatalítica para la RRO en medio alcalino, además de una alta tolerancia al etanol.

#### Referencias

- 1) Moosapour Siahkalroudi, Z.; Aghabarari, B.; Vaezi, M.; Rodríguez-Castellón, E.; Martínez-Huerta, M. V. *Mol. Catal*, **2021**, 502, 111372.
- 2) Jha, P. K.; Kashyap, V.; Gupta, K.; Kumar, V.; Debnath, A. K.; Roy, D.; Rana, S.; Kurungot, S.; Ballav, N. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 449, 705-711..

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN) por la financiación a través del proyecto ENE2017-83976-C2-2-R (cofinanciado por FEDER). S. Fajardo agradece al MICINN por la financiación a través de un contrato predoctoral FPI.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANÁLISIS TEÓRICO DE PROCESOS DE ELECTRO-ADSORCIÓN, DIFUSIÓN SUPERFICIAL Y SPILLOVER SOBRE MICROELECTRODOS

Fernandez, Wanda V.<sup>1</sup> y Fernández, José L.<sup>1</sup>

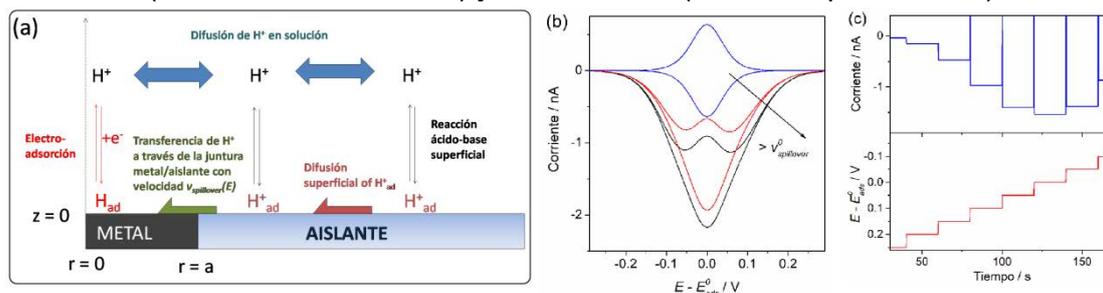
<sup>1</sup> Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, CONICET-UNL) y Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE, FIQ-UNL). Santiago del Estero 2829 (3000) Santa Fe (Santa Fe), Argentina.

[jifernan@fiq.unl.edu.ar](mailto:jifernan@fiq.unl.edu.ar)

**Introducción.** Las reacciones electrocatalizadas se caracterizan por involucrar especies adsorbidas (intermediarios, inhibidores, etc.), cuyas conductas en muchos casos determinan la velocidad de reacción. Esta conducta no sólo está regida por los aspectos mecanísticos intrínsecos de cada reacción (por ej. la isoterma de adsorción) sino también por su dinámica superficial, que incluye la difusión superficial y posibles procesos de transferencia a través de las juntas entre dos sitios de diferentes naturalezas, más conocidos como spillover. En este contexto, se presenta un análisis teórico de la respuesta voltamétrica de un microelectrodo con geometría de disco, en el que ocurre la reacción de electro-adsorción de protón  $H^+_{(dis)} + e^- \rightleftharpoons H^+_{(ad)}$ , considerando la presencia de  $H^+_{(ad)}$  en el material aislante que rodea al microelectrodo (por ej. vidrio), la difusión superficial de  $H^+_{(ad)}$  y  $H^+_{(ad)}$  en ambas superficies, y la reacción a través de la junta microelectrodo/aislante  $H^+_{(ad)} + e^- \rightleftharpoons H^+_{(ad)}$ , tal como se indica en el esquema de la Fig.1-a. El problema cinético-difusional planteado en este modelo tanto para un barrido lineal de potencial como para escalones de potencial se resolvió por el método de elementos finitos empleando el programa Comsol Multiphysics®.

**Resultados.** La Fig. 1-b muestra algunos voltagramas simulados, en los que pueden observarse los picos de electro-adsorción/desorción típicos de un proceso reversible. En condiciones donde la velocidad del proceso de spillover se hace significativa, estos picos se montan sobre un segundo pico (en este caso catódico). Más aun, al simular las respuestas ante escalones de potencial (Fig. 1-c) se verifica que este segundo pico corresponde a un proceso en estado estacionario sostenido por la difusión superficial.

**Conclusiones:** Los fenómenos de difusión superficial y spillover de especies adsorbidas pueden ser claramente detectados y estudiados por técnicas voltamétricas transientes (voltametrías de barrido) y estacionarias (curvas de polarización).



**Figura 1.** (a) Esquema del modelo. (b) Voltagramas cíclicos simulados. (c) Cronoamperogramas simulados.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### GEL DE ALOE SAPONARIA COMO INHIBIDOR EN LA CORROSIÓN DEL ALUMINIO EN UNA SOLUCIÓN DE HCl

Friedrich Malena Soledad<sup>1,3</sup>, Ares Alicia Esther<sup>1,2,3</sup> y Méndez Claudia Marcela<sup>1,2,3</sup>.

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN), Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Posadas (3300), Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Materiales de Misiones (IMAM) (CONICET-UNaM).

<sup>3</sup>Programa de Materiales y Físicoquímica (ProMyF-FCEQyN)

Correo de contacto: malefriedrich@gmail.com

Un inhibidor es una sustancia que retarda la velocidad de corrosión de metales cuando se añade en pequeñas cantidades. El objetivo de este trabajo fue investigar la acción inhibidora de corrosión en aluminio del gel del Aloe Saponaria. Las experiencias se realizaron en ausencia y presencia del inhibidor a diferentes concentraciones del gel (10 %, 20 %, 30 % v/v) a las siguientes temperaturas: 308 K, 315 K y 323 K.

Una de las formas en que actúa el inhibidor de corrosión orgánico sobre la superficie metálica es por adsorción. Se puede obtener más información respecto a la interacción entre las moléculas inhibidoras con la superficie del metal a partir del estudio de las isoterma de adsorción. Se probó el ajuste de los datos a una isoterma de Villamil, que es una corrección de una Isoterma de Langmuir:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC_{inh} \quad (\text{Ec. 1})$$

A partir de esta ecuación se obtuvieron los parámetros de regresión lineal.

T (K)	a	b
308	1.4409	4.6018
315	1.2897	2.0443
323	1.1998	11.757
R <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub> (L g <sup>-1</sup> )	ΔG <sub>ads</sub> (kJ/mol)
0.9996	0.3131	-14.71
0.9846	0.6309	-16.50
0.9917	0.1020	-12.42

Tabla 1. Parámetros de regresión lineal para la Isoterma de Villamil

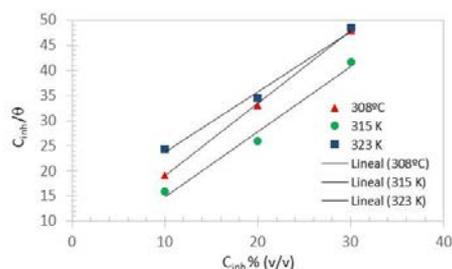


Figura 1. Ajuste a una Isoterma de Villamil

Los cambios en la energía libre de adsorción estándar se han calculado a través de la ecuación:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(C_{H_2O} \times K_{ads}) \quad (\text{Ec. 2})$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y  $C_{H_2O}$  es la concentración de agua (1000 g L<sup>-1</sup>) [30] y  $K_{ads}$  se halló a partir de los valores de ajuste.

La adsorción del *Aloe saponaria* se realiza a través de la isoterma de Villamil ya que se contempla la interacción entre moléculas adsorbidas. Los procesos de adsorción son a través de la fisisorción.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DIFERENCIACIÓN BACTERIANA MEDIANTE MEDICIONES DE IMPEDANCIA SIN MARCA A BAJA FRECUENCIA Y UN ANÁLISIS MULTIPARAMÉTRICO

Galeano Yanina<sup>a</sup>, Carballo Romina R.<sup>b,c</sup>, Bonetto M. Celina<sup>a,b\*</sup>

a Departamento de Química Biológica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA

b IQUIFIB-CONICET, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA

c Departamento de Química Analítica y Físicoquímica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA.

[celinatt@yahoo.com.ar](mailto:celinatt@yahoo.com.ar)

#### Introducción

En el área de la microbiología, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se ha propuesto como método de determinación rápida (< 24 h) de presencia bacteriana mediante cambios en la impedancia (Z) tanto del medio como de la interfaz electrolito/electrodo. La impedancia de un sistema, condicionada por la resistencia de la solución (Rsol), evidenciada a altas frecuencias (debido al metabolismo bacteriano), y/o por la capacitancia de la doble capa (Cdl) (interfaz electrolito/electrodo) a bajas frecuencias (afectada por la composición iónica en el entorno inmediato del electrodo o por adsorción molecular)<sup>1,2</sup>.

En este trabajo se presenta el análisis del cambio de distintos parámetros electroquímicos como Z, su parte real (Zre) y su parte imaginaria (Zim) a baja frecuencia (10 Hz), obtenidos mediante EIS con electrodos interdigitados de Au, durante la incubación (220-260 min) de muestras conteniendo 4 bacterias distintas ( $\approx 10^8$  UFC/mL) o medios de cultivo, y un análisis multiparamétrico (PCA) que permitiría la clasificación en *clusters* o grupos.

#### Resultados

Los resultados de EIS revelan que los cambios, durante la incubación, de parámetros como Z, Zim, o Zre presentan un comportamiento distintivo: en los medios de cultivo, Z y Zim a 10 Hz (parámetros asociados a la Cdl) aumentan 4-5 % durante la incubación, mientras las bacterias Gram negativas (G-), clasificación bacteriana según su pared celular, presentan una gran disminución (<19%) de estos parámetros. *Bacillus subtilis* (una de las bacterias Gram positiva, G+), presenta menor disminución de Z y Zim a 10 Hz (10-12%), pero una gran disminución de Zre (asociado a la difusión de iones en las inmediaciones de la DL) del 26-28%. El comportamiento distintivo de las cepas se evaluó mediante un análisis multiparamétrico de componentes principales (PCA). Se observó que la combinación de los cambios de los parámetros en las distintas muestras permite distinguir 4 clusters o grupos de resultados.

#### Conclusiones

Mediante el uso de EIS libre de marca y PCA se logró una clasificación de distintas bacterias: *S. oneidensis* y *P. putida*, *B. subtilis*, y *M. luteus*, que se corresponde con la diferenciación clásica de G+ y G-. A su vez, el método permitió distinguir muestras con bacterias de aquellas sin bacterias (medios de cultivo).

#### Referencias

- 1) Paredes, J., Becerro, S., Arana, S., *Sensor Actuat. B-Chem*, 195, 2014, 667-676.
- 2) Brosel-Oliu, S., Abramova, N., Uria, N., Bratov, A., *Anal. Chim. Acta*, 1088, 2019, 1-19.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MÉTODO SIMPLE PARA LA SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES DE NiCo-TiO<sub>2</sub> PARA MAYOR EFICIENCIA DE HER EN MEDIO ALCALINO

Gómez Melisa J.<sup>1</sup>, Benavente Llorente Victoria<sup>1</sup> y Lacconi Gabriela I.<sup>1</sup> y Franceschini Esteban A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INFIQC-CONICET, Dpto. de Fisicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina  
melisa.julieta.gomez@unc.edu.ar

#### Introducción

La necesidad de desarrollar nuevos materiales para la transición hacia una economía sin carbono ha motivado a la comunidad científica a explorar alternativas sustentables. Es así como el hidrógeno se convierte en un excelente candidato, que puede utilizarse como combustible químico de alta densidad, generando únicamente agua como producto final. En este trabajo fue posible unificar dos enfoques que pretenden mejorar la actividad catalítica de los electrocatalizadores para la generación de hidrógeno, como son el uso de aleaciones y de materiales compuestos. Se pudieron sintetizar electrodos de NiCo-TiO<sub>2</sub> con dos diferentes cargas de TiO<sub>2</sub> (1 y 3 g/L). Estos materiales se analizaron mediante métodos estructurales y electroquímicos en busca de que la combinación de las dos estrategias (aleaciones y materiales compuestos) permita obtener mejores propiedades catalíticas que las encontradas cuando se utiliza cada estrategia por separado.

#### Resultados y Conclusiones

Se sintetizaron electrodos de NiCo-TiO<sub>2</sub> a partir de la modificación de un baño de Watts con 10.9 g/L CoSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O y dispersiones de 1 y 3 g/L de TiO<sub>2</sub>. Aplicando una densidad de corriente de -0,05 Acm<sup>-2</sup> a 328 K por 45 min. Los compuestos de NiCo-TiO<sub>2</sub> presentaron una mayor actividad catalítica para la reacción de desprendimiento de hidrógeno durante las caracterizaciones cronoamperométricas, en comparación con los catalizadores de NiCo y Ni-TiO<sub>2</sub>, sintetizados con el mismo método. Experimentos de cronoamperometría fueron realizados a -1.5 V<sub>SCE</sub> durante 4 h a 298 K en KOH 1M.

Se encontraron importantes procesos de activación de los electrodos de NiCo-TiO<sub>2</sub> tras su envejecimiento por cronoamperometría, llegando a aumentar hasta un 90% la densidad de corriente de generación de hidrógeno. El rendimiento aumenta también cuando se mide su actividad catalítica a 323K en comparación al obtenido a 298K.

Este material presenta además, un menor coeficiente de desactivación en las dos proporciones de TiO<sub>2</sub> (1 y 3 g/L) respecto a la aleación de NiCo, evidenciando una alta estabilidad. Esto también se sustenta con los resultados obtenidos por espectroscopía Raman donde no se observa la formación de óxidos y/o hidróxidos de Ni y Co.

El catalizador de NiCo-TiO<sub>2</sub> preparado con una concentración de 1 g/L presentó el mejor rendimiento para la HER en medio alcalino.

El desarrollo de estos nuevos materiales abre una nueva gama de combinaciones aumentando la sinergia y maximizando el uso de las propiedades del material.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

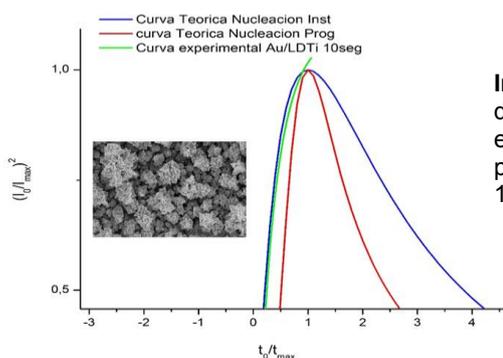
### SÍNTESIS ELECTROQUÍMICAS DE CONGLOMERADOS DE AU SOBRE LÁMINAS DELGADAS DE TITANIO (LDTI)

Heredia Agustina<sup>1</sup>, Díaz Narciso<sup>1</sup>, Filippin Francisco<sup>1</sup> y Fuentes Silvina<sup>1</sup>.

Laboratorio de Electroquímica Experimental y Aplicada (LEByA), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UNCA. Av. Belgrano 300. San Fernando del Valle de Catamarca, Catamarca

[asfuentes@exactas.unca.edu.ar](mailto:asfuentes@exactas.unca.edu.ar)

El rendimiento de los catalizadores de oro es conocido por ser altamente dependiente de la combinación de dos factores, el tamaño de los cristallitos de oro y el tipo de soporte. Una amplia gama de óxidos metálicos se han investigado como soporte para el oro, siendo el  $\text{TiO}_2$  uno de los más utilizados. Debido a que hay pocas investigaciones de deposición de oro sobre el titanio metal. El objetivo principal del presente trabajo fue estudiar y establecer los parámetros electrodeposición de Au sobre láminas delgadas de titanio (LDTi) que permitan controlar de manera eficiente las estructuras y la dispersión de las partículas metálicas. Se evaluaron los procesos de nucleación y crecimiento del Au sobre LDTi utilizando técnicas electroquímicas y micrográficas. Del análisis cronoamperométrico, y de acuerdo al modelo de Scharifker-Hills sugirió que la nucleación de los depósitos presenta naturaleza "instantánea" (**Ver Imagen 1**), siguiendo un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión. Los estudios por medio de Microscopía Electrónica de Barrido, indicaron cómo los aglomerados de Au se deposita en los defectos y preferentemente en los bordes de grano, con una morfología en flor (**Ver Imagen 1**). De acuerdo a los resultados obtenidos se puede llegar a concluir que el proceso de nucleación y crecimiento de las nanopartículas se encuentra influenciado por el soporte, la concentración del precursor y el potencial aplicado en la cronoamperometría.



**Imagen 1.** Gráfico adimensional  $(i/i_m)^2$  vs  $(t/t_{max})$  de Au/LDTi e imagen del sistema Au/LDTi a una escala de  $1\mu\text{m}$  obtenida por electrodeposición a un potencial aplicado de  $E_{dep} = -0,5\text{V}$  a un tiempo de 10seg.

#### Referencias

- 1) L. K. et al, Phys. Chem. C 2016, 120, 21123-21132



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### YERBA MATE: DE RESIDUO A MATERIAL DE ELECTRODO PARA SUPERCAPACITORES

Jerez Florencia<sup>1</sup>, Ramos Pamela B.<sup>1</sup> y Bavio Marcela A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Av. del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría, Argentina.

[florencijerez3431@gmail.com](mailto:florencijerez3431@gmail.com)

**Introducción:** La tendencia mundial hacia el consumo responsable de recursos naturales ha generado múltiples investigaciones que buscan revalorizar residuos para reducir su impacto ambiental. Es por ello que está siendo estudiada la síntesis de materiales carbonosos, para su uso en almacenamiento de energía, utilizando como materia prima residuos lignocelulósicos. En la Argentina se desechan por año cerca de 277000 toneladas de yerba mate usada por lo que este abundante residuo resulta de interés. Este trabajo plantea la síntesis y caracterización de carbones obtenidos a partir de la valorización del residuo de yerba mate usada, para su aplicación como materiales de electrodo en supercapacitores.

**Materiales y métodos:** La yerba mate recuperada se secó en un secadero de bandejas y se pirolizó en un horno tubular durante 2 h a 500 °C (Y500) en atmósfera de nitrógeno (3.75 Lh<sup>-1</sup>). También se incineró en un mechero bunsen durante 1 h a ca. 300 °C (Y60m). Los carbones se caracterizaron fisicoquímicamente a través de SEM, EDS y FTIR. La caracterización electroquímica se realizó mediante voltamperometría cíclica (VC), medidas galvanostáticas de carga/descarga (GCD) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), en medio básico.

**Resultados:** De acuerdo a la caracterización fisicoquímica puede observarse que ambos materiales presentan similares espectros IR y composición. Observando las VC, el área bajo la curva y la densidad de corriente admitida por Y60m es mayor que la de Y500, sugiriendo que este carbón posee mejores características superficiales que favorecen el almacenamiento de energía. Para ambos carbones, a bajas velocidades de barrido se puede apreciar cierta forma rectangular que indica buena reversibilidad, característica de capacitancia de doble capa. A partir de las GDC se obtuvieron valores máximos de capacitancia, energía y potencia específica de 4 Fg<sup>-1</sup> / 40 Fg<sup>-1</sup>, 1,21 Whkg<sup>-1</sup> / 11,11 Whkg<sup>-1</sup> y 3,3 kWkg<sup>-1</sup> para Y60m y Y500, respectivamente.

**Conclusiones:** Es posible valorizar el residuo de la yerba mate usada al transformarlo en carbones capaces de almacenar energía en supercapacitores utilizando un método rápido y sencillo. Los materiales carbonosos pudieron ser sintetizados favorablemente utilizando dos métodos, siendo la calcinación en mechero bunsen la más prometedora, de fácil manejo y con bajos requerimientos energéticos. La composición de Y60m resultó muy similar a la de Y500. Ambos materiales poseen propiedades favorables para su uso en supercapacitores y se propone realizar una activación para promover el desempeño de los mismos en el almacenamiento energético.

#### Referencias:

- 1) Ratnaji, T., & Kennedy, L. J. *Diamond and Related Materials*, 2020, 110, 108100.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

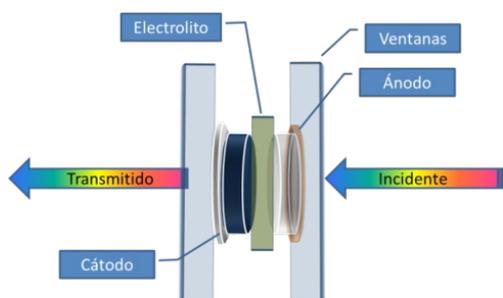
### INCLUSIÓN DE TITANIO EN ESPINELAS DE DE ALTO POTENCIAL. ESTUDIO OPERANDO POR ABSORCIÓN DE RAYOS X EN MATERIALES CATÓDICOS UTILIZADOS EN BATERÍAS DE IÓN LITIO

Khalil Jori<sup>1</sup>, Sofía Gomez<sup>1</sup>, Lisandro J. Giovanetti<sup>1</sup>, Jorge E. Thomas<sup>1</sup>, Miguel A. Sanservino<sup>1</sup>, Gustavo Azevedo<sup>2</sup>, Arnaldo Visintin<sup>1</sup> and Félix G. Requejo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, (UNLP), CCT La Plata-CONICET, CC16, Suc. 4, 1900, La Plata, Argentina

<sup>2</sup> Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Campinas, SP, Brazil  
khaliljori@inifta.unlp.edu.ar

Los materiales catódicos de baterías de ión litio basadas en espinelas  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  son uno de los materiales destinados a ser utilizados en la próxima generación de dispositivos para almacenamiento energía en vehículos eléctricos y electrónica debido a su alta densidad de almacenamiento. El aumento de las demandas energéticas y de eficiencia requeridas por la industria implica mejorar algunas características de estos materiales, como por ejemplo la densidad de carga, su performance electroquímica, el ciclo de vida y las condiciones de seguridad. Con este fin, los materiales son dopados con diferentes metales, como Ti, para producir mejoras en su rendimiento electroquímico y en la estabilidad de su estructura. En este contexto es indispensable tener una clara comprensión de los procesos fisicoquímicos asociados a la intercalación del Li en este tipo de estructuras en condiciones de operación (operando). Para dicho propósito se desarrolló una celda que permite combinar en forma simultánea experimentos electroquímicos y de absorción de rayos X (ver figura). En este trabajo se presenta la caracterización in situ de los cátodos de baterías de litio, basados en óxidos mixtos tipo espinela de Mn y Ni dopados con Ti, mediante técnicas electroquímicas y absorción de rayos X (XAS). Esta combinación de técnicas brinda información química (estado de oxidación) y estructural de los materiales utilizados como cátodos durante el proceso de intercalado del ion Li. Los resultados aquí mostrados intentan dar una explicación de cuál es el mecanismo por el cual la incorporación de Ti aumenta la vida de uso de las baterías con este material catódico.



Agradecimientos: Este trabajo fue financiado parcialmente por CONICET, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT-2017-3944) y Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (DXAS proposal 20170908/ XAFS-2 fast track access).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### RECUBRIMIENTOS DOBLES DE CERIO/ÁCIDO ESTEÁRICO HIDROFÓBICOS GENERADOS SOBRE ALEACIONES DE Mg AZ91D CON PROPIEDADES ANTICORROSIVAS.

Loperena Ana Paula, Lehr Ivana y Saidman Silvana.

Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, 8000-Bahía Blanca, Argentina.  
[paula.loperena@uns.edu.ar](mailto:paula.loperena@uns.edu.ar)

El magnesio y sus aleaciones son materiales potencialmente atractivos como implantes biodegradables. Desafortunadamente, su escasa resistencia a la corrosión en entornos fisiológicos limita sus aplicaciones. Para asegurar su idoneidad, la modificación de la superficie de los materiales a base de Mg es uno de los métodos más estudiados [1]. Los recubrimientos a base de cerio son una alternativa respetuosa con el medio ambiente para reducir la tasa de biodegradación de estos materiales [2]. Por otro lado, el estudio de superficies hidrófobas como método de protección contra la corrosión para aleaciones de magnesio ha ganado interés en los últimos años. En este sentido, el ácido esteárico (SA) aparece como un buen electrolito biocompatible para tratamientos químicos hidrofóbicos [3].

Se generaron recubrimientos dobles hidrófobos simples y de bajo costo sobre la aleación AZ91D Mg para protección contra la corrosión en solución fisiológica simulada. En primer lugar, se electrodepositaron potencioestáticamente películas base Ce a partir de soluciones de electrolitos que contienen  $Ce(NO_3)_3$ ,  $H_2O_2$  y ácido ascórbico o  $Ce(NO_3)_3$ ,  $Na_2MoO_4$  y ácido cítrico. La capa exterior se obtuvo mediante la simple inmersión del sustrato revestido en una solución SA. Se evaluó la influencia de la concentración de SA, el tiempo de inmersión y la temperatura sobre la composición, morfología y resistencia a la corrosión de las dobles capas generadas (RCe-SA y RCeMo-SA). El comportamiento frente a la corrosión de las muestras se evaluó mediante métodos electroquímicos en un fluido fisiológico simulado. Se realizaron mediciones del ángulo de contacto para todos los recubrimientos con el fin de determinar la energía libre de la superficie. Los recubrimientos presentan la morfología agrietada típica de recubrimientos de conversión de Ce (tipo mud-crack) [2].

Las capas de óxidos generadas en primer lugar proporcionan sitios de anclaje para la película SA y, luego, con la formación del recubrimiento de estearato de magnesio aumenta la adhesión al sustrato. Los resultados confirman que el revestimiento doble hidrófobo mejora la resistencia a la corrosión de las películas a base de Ce. A medida que aumenta el tiempo de inmersión, los recubrimientos a base de Ce tratados con ácido esteárico brindan una protección eficaz contra la corrosión a la aleación de Mg AZ91D. El recubrimiento RCeMO-SA presentó el mejor desempeño anticorrosivo en soluciones de Ringer.

#### Referencias

- [1] Heinmann, R.B. *Surf. Coat. Technol.* **2021**, 405, 126521
- [2] Arthanari, S., Shin, K.S. *Surf. Coat. Technol.* **2018**, 349, 757-772.
- [3] Liu, X., Zhang, T., He, H., Ouyang, L., Yuan, S., *J. Alloys Compd.*, **2020**, 834, 1-13.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SINTESIS DE BICAPAS DE CERIO/ACIDO FÍTICO SOBRE ALEACIONES DE Mg. INCORPORACIÓN DE NANOPARTICULAS DE PLATA.

Loperena Ana Paula<sup>1</sup>, Lehr Ivana<sup>1</sup>, Gonzalez Maria Belén<sup>1</sup>, Brugnoli Lorena<sup>2</sup> y Saidman Silvana<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, 8000-Bahía Blanca, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Biológicas y Biomédicas del Sur (INBIOSUR), Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, 8000-Bahía Blanca, Argentina.

paula.loperena@uns.edu.ar

La utilización de materiales a base de Mg, biodegradables y reabsorbibles, resulta una alternativa prometedora para la fabricación de implantes de reparación ósea puesto que se evita la necesidad de su extracción del organismo [1]. Sin embargo, dicha aplicación se encuentra limitada debido a la elevada velocidad de degradación del Mg en condiciones fisiológicas [1]. Por este motivo, se estudian recubrimientos biocompatibles que incrementan su resistencia a la corrosión como por ejemplo aquellos basados en lantánidos [2] o en ácidos orgánicos como el ácido fítico (AF) [3]. Por otra parte, la síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs) es de interés debido a propiedades como la alta conductividad eléctrica y capacidad bactericida [4].

En este trabajo se estudió la generación de bicapas base cerio - ácido fítico (CeMo-AF) modificadas mediante la incorporación de AgNPs para mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación de Mg AZ91D en solución fisiológica simulada y otorgar capacidad bactericida al recubrimiento. La película base Ce se electrosintetizó bajo condiciones previamente establecidas [5]. La capa superior de AF se generó mediante simple inmersión, evaluando el efecto de la composición de la solución, tiempo y temperatura del tratamiento. Sobre esta bicapa CeMo-AF se depositaron AgNPs a partir de un doble pulso en una solución conteniendo  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ .

La bicapa presenta mejores propiedades anticorrosivas que la película simple. Además, la incorporación de AgNPs mejora la eficiencia anticorrosiva de la bicapa sin modificar. La capacidad bactericida de todos los recubrimientos fue evaluada frente a *E.coli.*, hallándose que la presencia de AgNPs es efectiva para inhibir el crecimiento de bacterias. El incremento en la resistencia a la corrosión de las bicapas modificadas se puede atribuir tanto a la presencia de precipitados insolubles como el fitato de Mg y óxidos de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ .

#### Referencias

- [1] Bommala, V.K., Krishna, M.G., Rao, C.T. *J. Magnes. Alloys*, **2018**, 7, 72-79.
- [2] Loperena, A.P., Lehr, I.L., Saidman, S.B. Cerium Oxide- Applications and Attributes, Intechopen, **2018**.
- [3] Jiang, S., Cai, S., Zhang, F., Xu, P., Ling, R., Li, Y., Yangyang, J., Xu, G., *Mat. Sci. Eng. C.*, **2018**, 91, 218-227.
- [4] Majumder M., Chakraborty A.K., Biswas B., Chowdhury A., Mallik B. *Synth. Met.*, **2011**, 161, 1390-1399.
- [5] Lehr, I. L., Saidman S. B., *J. Magnes. Alloys*, **2018**, 6, 356-365.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN ELECTRODOS POLIMÉRICOS CONDUCTORES DECORADOS CON ZIF-8 COMO PRECONCENTRADOR DE O<sub>2</sub>

López Federico Carlos David<sup>1\*</sup>, Rafti Matías<sup>1</sup>, Marmisollé Waldemar Alejandro<sup>1</sup>, Azzaroni Omar<sup>1</sup>, Grumelli Doris<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-CONICET), Universidad Nacional de La Plata, La Plata 1900, Buenos Aires, Argentina.

\*f.lopez@inifta.unlp.edu.ar

La reacción de reducción de oxígeno (ORR) presenta gran interés tecnológico debido a su participación en dispositivos de conversión de energía. Dado que su lenta cinética implica el uso de costosos electrocatalizadores, se ha dedicado considerable atención a la catálisis en electrodos de polímeros conductores (CPs). Su alta conductividad y estabilidad química los hace adecuados para fines electrocatalíticos, y su bajo valor económico los vuelve atractivos para dichas aplicaciones. Un ejemplo de estos polímeros catalíticos es la poli(3-aminobenzilamina-co-anilina) o PABA, un copolímero entre anilina y 3-aminobenzilamina; el primer monómero es responsable de la catálisis de la ORR, mientras que el segundo otorga estabilidad catalítica a pH neutro<sup>1</sup>. A pesar de su popularidad, aún no se conocen detalles acerca del mecanismo de la ORR sobre PABA.

Un aumento adicional en la velocidad de la ORR es posible al incrementar la disponibilidad de O<sub>2</sub> en la interfaz electrocatalítica. Esto puede ser logrado mediante el uso de redes organometálicas (MOF), que funcionan como un reservorio microporoso de gas. En particular, el MOF ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework) ha sido ampliamente utilizado como pre-concentrador de O<sub>2</sub><sup>2</sup>. Se desconocen también las implicancias mecánicas del uso de este MOF sobre el copolímero de PABA en la reducción del oxígeno.

En este trabajo, presentaremos el desarrollo de un electrodo compuesto por un sustrato de Au cubierto con una película de PABA decorada con cristales de ZIF-8 y el estudio cinético del sistema, llevado a cabo mediante experimentos con electrodo de disco rotatorio (RDE). En primer lugar, mostraremos la caracterización del sistema PABA/ZIF-8 realizada empleando técnicas de análisis electroquímico, microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Los resultados arrojados permiten elucidar la naturaleza química, cristalina y morfológica del electrodo diseñado. En segundo lugar, para evaluar la respuesta electrocatalítica del sistema frente a la ORR, presentaremos voltametrías de barrido lineal (LSV). Para superficies de Au recubiertas con PABA, el inicio de la ORR se observa a un potencial ( $E_{\text{onset}}$ ) de -0,2 V vs Ag/AgCl, exhibiendo una densidad de corriente máxima de 250  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Estos resultados confirman la eficacia del catalizador elegido. Por otro lado, la deposición de ZIF-8 no modifica el  $E_{\text{onset}}$  de la ORR pero genera un incremento de la densidad de corriente de un 40%. Esto significa que, si bien el MOF no posee actividad catalítica propia, es capaz de lograr una mejora en la cinética de la ORR gracias a su rol como pre-concentrador de O<sub>2</sub>. Finalmente, proporcionaremos resultados preliminares sobre el mecanismo de reducción de O<sub>2</sub> en PABA y PABA-ZIF-8, a pH neutro, elucidado mediante RDE.

#### Referencias

1. Marmisollé, W. A., Gregurec, D., Moya, S., & Azzaroni, O. *ChemElectroChem*, 2(12), 2011-2019, 2015.
2. Rafti, M., Marmisollé, W. A., & Azzaroni, O. *Advanced Materials Interfaces*, 3(16), 1600047, 2016.

UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA

ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

**XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021****ANODIZADO DE Ti-6Al-4V A BAJAS CORRIENTES EN PRESENCIA DE  
DIFERENTES INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN**Martínez Alejandra<sup>1,2</sup>, Flamini Daniel<sup>1,2</sup> y Saidman Silvana<sup>1,2</sup>.<sup>1</sup>Instituto De Ingeniería Electroquímica y Corrosión - INIEC, Departamento De Ingeniería Química, Universidad Nacional Del Sur (UNS), Argentina<sup>2</sup>Consejo Nacional De Investigaciones Científicas y Técnicas - CONICET, Bahía Blanca, Argentina[alejandra.martinez@uns.edu.ar](mailto:alejandra.martinez@uns.edu.ar), [dfamini@uns.edu.ar](mailto:dfamini@uns.edu.ar), [ssaidman@criba.edu.ar](mailto:ssaidman@criba.edu.ar)**Introducción**

El anodizado es una técnica electroquímica utilizada para modificar la superficie de metales a través de la cual se puede transformar el espesor, la composición y/o la morfología de la capa de óxido. En este trabajo se empleó esta técnica para modificar la superficie de la aleación Ti-6Al-4V. Los anodizados se realizaron aplicando una corriente constante de 0,05 mA durante una hora en tres electrolitos diferentes: 0,50 M Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 0,50 M NaHPO<sub>4</sub> y 0,025 M NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, el pH de los mismos se ajustó a un valor de 12. Se utilizó un electrodo rotante para evitar que se produzcan oscilaciones del potencial debido a la acumulación de burbujas de O<sub>2</sub> sobre la superficie del electrodo. Los electrodos recubiertos por los distintos óxidos se caracterizaron y se sometieron a distintas pruebas electroquímicas para evaluar su comportamiento ante la corrosión en solución Ringer.

**Resultados**

Los electrodos anodizados fueron puestos a prueba en solución Ringer a través de distintas técnicas electroquímicas: registro del potencial a circuito abierto (PCA) a tiempos prolongados, curvas de polarización de Tafel y voltametrías de barrido lineales. Los resultados de Tafel muestran un desplazamiento hacia valores de potencial más nobles para todas las muestras anodizadas, pero solo en las muestras preparadas en 0,50 M Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> y 0,50 M NaHPO<sub>4</sub> se registraron disminuciones en la densidad de corriente respecto a la aleación desnuda. Siendo el electrodo preparado en la solución de molibdato el que mejor se desempeña en solución Ringer. Para esta muestra se realizó un estudio de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) que demostró la presencia de Mo en la capa de óxido.

Muestra	E <sub>corr</sub> (V vs. ECS)	i <sub>corr</sub> (nA cm <sup>-2</sup> )	β <sub>a</sub> (V dec <sup>-1</sup> )	β <sub>c</sub> (V dec <sup>-1</sup> )
Ti-6Al-4V	-0,36	373	1,12	0,78
Ti-6Al-4V <sub>Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub></sub>	0,41	83	1,17	0,23
Ti-6Al-4V <sub>NaHPO<sub>4</sub></sub>	0,31	17	0,97	0,40
Ti-6Al-4V <sub>NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub></sub>	-0,16	1178	1,16	0,94

Tabla 1. Parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización Tafel

**Conclusiones**

Se logró mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación en solución Ringer a través de una técnica simple y poco costosa. Se comprobó la incorporación del ion inhibidor de la corrosión en el recubrimiento formado.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### REACCIONES QUÍMICAS ACOPLADAS A LA TRANSFERENCIA DE CARGA EN CUPLAS REDOX ADSORBIDAS.

Mayorga, Fabricio<sup>1,2</sup>, Fernández, Ricardo Ariel<sup>1,2</sup>, Argüello, Juan Elias<sup>2,3</sup> y Dassie, Sergio Alberto<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Fisicoquímica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria. X5000HUA. Córdoba. Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET. Ciudad Universitaria. X5000HUA. Córdoba. Argentina.

<sup>3</sup> Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria. X5000HUA. Córdoba. Argentina  
fmayorga@unc.edu.ar

#### Introducción

El área de la electroquímica asociada con electrodos modificados ha tenido un auge promisorio en los últimos años impulsado por los estudios en monocapas autoensambladas y la nanociencia. En este contexto, los estudios fundamentales con cuplas redox adsorbidas han sido revisitados y adaptados a los nuevos desafíos. A mediados de la década del 80 del siglo pasado, Matsuda incorpora las reacciones químicas acopladas a dichas transferencias de carga [1]. Estas reacciones pueden ser químicas o fotoquímicas, y generalmente el solvente juega un rol fundamental.

En este trabajo se revisita el modelo propuesto originalmente por Matsuda [1] y se lo contrasta con resultados experimentales obtenidos para una monocapa de complejos de rutenio silanizados y anclados sobre vidrio conductor (ITO). Se describe la síntesis del complejo de rutenio silanizado, el efecto de diferentes parámetros sobre la respuesta electroquímica simulada y la contrastación con los resultados experimentales.

#### Resultados

Se sintetizó y caracterizó un complejo de rutenio silanizado anclado sobre la superficie de ITO. Se demostró el efecto de la corriente de estado estacionario, debido a la reacción (foto)química, sobre la transferencia de carga. Se determinó la constante de transferencia de carga del complejo adsorbido sobre ITO, y la constante de pseudoprimer orden de la reacción (foto)química. De esta manera se logró correlacionar correctamente los resultados experimentales con los simulados

#### Conclusiones

Se ha demostrado utilizando herramientas teóricas y experimentales la importancia de considerar reacciones (foto)químicas acopladas a los procesos de transferencia de carga de cuplas redox adsorbidas. Las simulaciones revelaron que la existencia de una corriente de estado estacionario modifica considerablemente la señal (ver Fig. 1) y por lo tanto es sumamente importante sustraer ésta corriente de base para la correcta interpretación de los resultados experimentales.

#### Referencias

[1] H. Matsuda and coworkers, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 140, 179–185; **1985**, 183, 1–26.

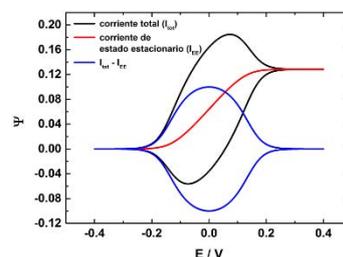


Figura 1: Función corriente simulada para la transferencia de carga cuasireversible ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) de una cupla redox adsorbida y una constante de pseudoprimer orden ( $0,500 \text{ s}^{-1}$ ) para la reacción (foto)química acoplada. Velocidad de barrido de  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ .



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO EN ELECTRODOS POROSOS DE PB/CARBÓN. MEDIDAS IN SITU MEDIANTE DEMS.

Tomas Mondino<sup>1</sup>, Gonzalo García<sup>2</sup>, Elena Pastor<sup>2</sup>, Fernando Fungo<sup>1</sup>, Gabriel Planes.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA) – UNRC/CONICET, Río Cuarto, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna, La Laguna, España.  
tmondino@exa.unrc.edu.ar.

#### Introducción

La incorporación de materiales de carbón en el ánodo de una batería de Pb-ácido (BPA) aumenta considerablemente la aceptación de carga dinámica de la batería, como también la reducción de la sulfatación del ánodo, aumentando así la vida útil de la misma. La limitación para la incorporación de elevadas cantidades de carbón es la reacción de evolución de hidrógeno (REH) [1]. Las técnicas reportadas para medir de REH en ánodos de BPA (voltamperometría de barrido lineal, corrientes en el estado estacionario, impedancia electroquímica y técnicas volumétricas [2,3]) tienen limitaciones que condicionan los estudios de procesos fundamentales de electrodo. En este trabajo se presenta una configuración de espectrometría diferencial de masas electroquímica (DEMS) para estudiar la REH en electrodos porosos Pb/Carbón. La configuración consta básicamente de un electrodo (soporte) de Pb metálico que contiene un orificio, al cual se le incorpora una pasta elaborada con PbO (Aldrich), un 1% p/p de carbón, y agua hasta lograr una consistencia adecuada. Posteriormente se realiza la reducción potencioestática del PbO. En esta configuración se realizan barridos de potencial a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  en una solución 5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y se evalúa simultáneamente la corriente faradaica (electrones), y la corriente iónica para  $m/z=2$ , correspondiente al  $\text{H}_2$ .

#### Resultados

Los resultados obtenidos muestran que tanto la corriente iónica como la corriente faradaica debido a la REH aumenta con la incorporación de carbón en el electrodo. Se observa que la corriente iónica normalizada (por capacidad de doble capa) es una forma más apropiada de evaluar el efecto del carbón en el electrodo Pb/Carbón. Por otro lado, a partir del cálculo de la constante de celda se encuentra una muy buena correlación entre la señal de  $m/z=2$  y la corriente faradaica para un amplio intervalo de potencial, mostrando que es posible la cuantificación de la REH sobre electrodos masivos con estructura porosa, tales como los empleados en baterías comerciales.

#### Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la nueva configuración DEMS es apropiada para monitorear *in-situ* la REH en electrodos Pb/Carbón. La técnica arroja valores de corriente absolutos y específicos para la RHE, lo que permite medir con precisión las propiedades catalíticas de cada material.

#### Referencias

- 1) P.T Moseley, J. of Energy Storage, 19 (2018) 272-290.
- 2) S. Zhang, Electrochim. Acta, 290 (2018) 46-54
- 3) M.A. Deyab, J. of Power Sources, 242 (2013) 86-90



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

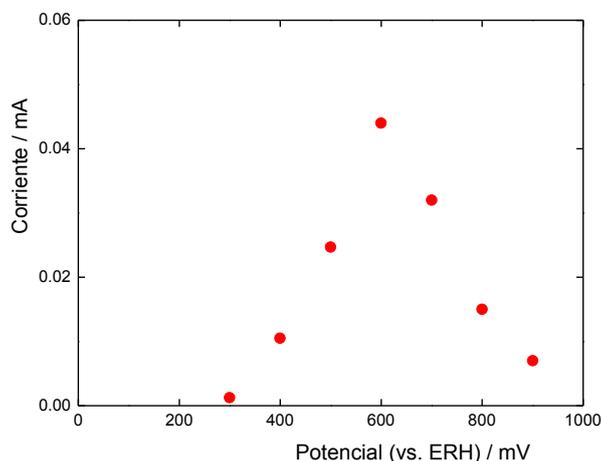
### ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE ELECTROOXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO SOBRE IRIDIO USANDO UNA CELDA DE FLUJO

Montero María de los Ángeles, Gennero María R. y Chialvo Abel C.

Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL-CONICET-UNL), Facultad de Ing. Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, (3000) Santa Fe  
mmontero@fiq.unl.edu.ar

**Introducción:** Estudios recientes de la reacción de electrooxidación de ácido fórmico (FAO) mediante la determinación simultánea de la dependencia corriente-potencial en estado estacionario y del cubrimiento de monóxido de carbono adsorbido  $\text{CO}_{\text{ad}}$ , han permitido aportar nueva evidencia para la comprensión de los procesos elementales involucrados en la misma [1-3]. Se ha observado que la FAO sobre Pd [3] presenta un comportamiento cinético marcadamente diferente a los observados sobre Pt [1] y Rh [3]. En este contexto, en el presente trabajo se estudia la FAO sobre iridio, metal que se caracteriza por la adsorción de oxhidrilo  $\text{OH}_{\text{ad}}$  a bajos potenciales.

**Resultados y Conclusiones:** La FAO fue estudiada en solución de 0.5 M  $\text{HCOOH}$  + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sobre una película de iridio obtenida por sputtering sobre carbón vítreo a 25°C. Los resultados obtenidos, tanto de corriente de estado estacionario como de carga de electrooxidación de  $\text{CO}_{\text{ad}}$ , muestran un comportamiento similar al rodio [2].



Sin embargo, la mayor oxifilicidad del Ir produce una más rápida inhibición de la FAO debida a la electroadsorción del agua para generar  $\text{OH}_{\text{ad}}$ . Por lo tanto, la FAO sobre iridio está limitada entre la inhibición por formación de  $\text{CO}_{\text{ad}}$  en la región de bajos potenciales y la electroadsorción de agua a potenciales más altos.

#### Referencias:

- 1) Luque, G.C., Gennero de Chialvo, M.R., Chialvo, A.C., *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164, H748-H754.
- 2) Luque, G.C., Montero, M.A., Gennero de Chialvo, M.R., Chialvo, A.C., *Electrocatalysis*, **2020**, 11, 405-412.
- 3) Montero, M.A. Luque, G.C., Gennero de Chialvo, M.R., Chialvo, A.C., *J. Electroanal. Chem.*, **2020**, 879, 114777.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ELECTRÓDOS MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS DE ORO ESTABILIZADAS CON SALES DE IMIDAZOLIO: ESTUDIO SOBRE LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DE CATECOL E INDOMETACINA.

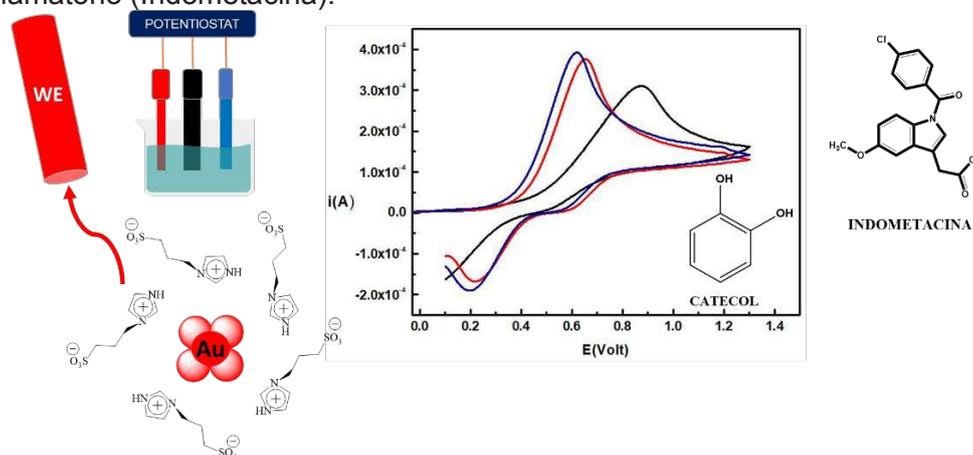
Monti, Gustavo A.<sup>1</sup>; Berrio Velasco, Felipe L.<sup>1</sup>; Silbestri, Gustavo F.<sup>2</sup>; Correa, N. Mariano<sup>1</sup>; Falcone, R. Darío<sup>1</sup>; Molina, Patricia G.<sup>1</sup>; Moyano, Fernando<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> IDAS, Departamento de Química, UNRC-CONICET, Río Cuarto, Argentina

<sup>2</sup> INQUISUR, Departamento de Química, UNS-CONICET, Bahía Blanca, Argentina

Email: [gmonti@exa.unrc.edu.ar](mailto:gmonti@exa.unrc.edu.ar), [lberriov@exa.unrc.edu.ar](mailto:lberriov@exa.unrc.edu.ar)

**Introducción:** Actualmente, las nanopartículas de oro (AuNPs) están siendo ampliamente utilizadas por sus atractivas características físico-químicas en la fabricación de sensores y electrodos nanoestructurados. La diferente estructuración de superficies electródicas con AuNPs modifican y catalizan los procesos redox de moléculas de interés, los cuales pueden monitorizarse empleando técnicas electroquímicas. En este aspecto, la facilidad de preparación de AuNPs en agua, estabilizadas y funcionalizadas con diferentes sales de imidazolio sulfonadas las hace muy apropiadas para el desarrollo de electrodos modificados<sup>1</sup>. En este trabajo, se estudia el efecto catalítico de las AuNPs en la respuesta de electrodos modificados de pasta de carbono empleados para sensar la oxidación de un antioxidante (Catecol) y antiinflamatorio (Indometacina).



**Resultados:** La modificación del electrodo con AuNPs produce una disminución en el potencial del pico de oxidación del Catecol respecto al electrodo sin modificar con corrimientos de 0,87 a 0,61 V. Además, se observa un incremento en las corrientes pico lo que pone de manifiesto que se favorece la transferencia de carga sobre los electrodos modificados. Resultados similares se observan en la oxidación de Indometacina, donde aparece una nueva descarga a potenciales de 0,314 V a diferencia de cuando se utiliza un electrodo no modificado. La detección de Indometacina a potenciales menores evitaría la descarga de interferentes que comúnmente aparecen a potenciales altos.

**Conclusiones:** Los estudios demuestran que los electrodos de pasta modificados con AuNPs estabilizadas con diferentes sales de imidazolio favorecen la oxidación del Catecol e Indometacina, ya que catalizan la descarga electroquímica, aumentando así la sensibilidad en su detección.

**Referencias:** Monti, G. A.; Fernández, G. A.; Correa, N. M.; Falcone, R. D.; Moyano, F.; Silbestri, G. F. *Royal Society Open Science* **2017**, 4 (7)



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE IMIDACLOPRID EMPLEANDO ELECTRODOS DE PELÍCULAS DE ANTIMONIO

Moreno Betancourth, Jessica y Pfaffen, Valeria <sup>1</sup>

<sup>1</sup>INFIQC-CONICET, Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina  
jmmoreno@unc.edu.ar y mpfaffen@fcq.unc.edu.ar

#### Introducción:

El 1-(6-cloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilideneamina o imidacloprid (IMD) es un tipo típico de neonicotinoides y se utiliza para controlar plagas agrícolas como pulgones, lepidópteros, moscas blancas y escarabajos<sup>1</sup>. El uso intensivo de este insecticida en la agricultura y el almacenamiento inadecuado representa una amenaza significativa para la salud humana dado que es una fuente de contaminación del medio ambiente<sup>2</sup>. Por tal motivo se buscan métodos analíticos para su detección y cuantificación. La detección electroquímica se ha considerado una herramienta potencial para abordar estos problemas durante los últimos años. En el año 2007 se describió al electrodo de película de antimonio (SbFE) para la determinación de iones metálicos; las películas de Sb presentan algunas características interesantes tales como un alto sobrepotencial para el desprendimiento de hidrógeno y una amplia ventana de potencial operativo, aunque el antimonio no pertenece al grupo de "elementos verdes", su toxicidad es notablemente inferior a la del mercurio<sup>3</sup>. Por todo ello, el objetivo de este trabajo es optimizar y obtener un método electroanalítico para la detección y cuantificación del IMD empleando electrodos de películas de antimonio (SbFE).

#### Resultados y Conclusiones

Se empleó la voltametría de onda cuadrada (SWV) como técnica de detección. Para optimizar los parámetros de análisis, se evaluó en primera instancia el pH de la solución, potencial ( $E_a$ ) y tiempo de acumulación ( $t_a$ ), seguida de una optimización de variables instrumentales de la técnica SWV (frecuencia, amplitud de la onda y escalón de potencial), empleando diseños factoriales de Box-Behnken. En ambos procesos de optimización se analizó el pico de corriente de reducción el cual se utilizó como variable dependiente para evaluar el rendimiento del sistema. Las condiciones óptimas finalmente establecidas fueron: 9 pH, -0.7V de  $E_a$ , 75s de  $t_a$ , 150Hz de frecuencia, -0.062V de amplitud y -0.01V de escalón de potencial. Con el método optimizado se determinaron las cifras de mérito del método, pudiéndose concluir que el mismo puede ser empleado para la determinación de IMD.

#### Referencias

- 1) Yijian Zhao, Xiaohan Zheng, Qinzhi Wang, Taotao Zhe, Yaowen Bai, Tong Bu, Meng Zhang, Li Wang, *Food Chem. China*, **2020**, 333, 127495
- 2) Mabrouk Ben Brahim, Hafedh Belhadj Ammar, Youssef Samet, *Chinese Chemical Letters. Túnez*, **2016**, 27, 666-672
- 3) N.Serrano, J.M. Díaz Cruz, C. Ariño, M. Esteban, *Tendencias TrAC Anal. Chem, Spain*, **2016**, 77, 203-213



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DEL RECUBRIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EN SU INTERACCION CON DIFERENTES FÁRMACOS EN INTERFACES LIQUIDO/LIQUIDO

Sara Natalia Moya Betancourt<sup>1</sup>, Candelaria I. Cámara<sup>1,2</sup>, Ana V. Juarez<sup>1,2</sup>, Lidia M. Yudi<sup>1,2</sup>, Julieta S. Riva<sup>2,3</sup>

sara.moyab@nc.edu.ar

<sup>1</sup>INFIQC, Departamento de Fisicoquímica. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Haya de la Torre y Medina Allende, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Argentina.

<sup>3</sup>Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba. Medina Allende s/n. Ciudad Universitaria, X5000HUA, Córdoba, Argentina.

**Introducción:** Las nanopartículas magnéticas (NPMs) se utilizan ampliamente para aplicaciones biomédicas, como la hipertermia magnética y la resonancia magnética. Las NPMs de magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , son las más utilizadas debido a su biocompatibilidad. La baja estabilidad en soluciones acuosas de NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es un problema para la aplicaciones biomédicas, que se resuelve recubriendo su superficie con moléculas tensoactivas adecuadas, como citrato o ácido oleico, y biopolímeros. El objetivo principal de este trabajo es estudiar la interacción de NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recubiertas con quitosán (CHI) y Dietilaminoetil Dextran (DEAE-D) con diferentes fármacos, uno con carga positiva, triflupromazina (TFPZ<sup>+</sup>) y otro con carga negativa, diclofenac (DCFN<sup>-</sup>), empleando voltametría cíclica en una interfaz agua/1,2-dicloroetano.

**Resultados y conclusiones:** Se observa un efecto de bloqueo de la transferencia de los diferentes fármacos desde la fase acuosa a la fase orgánica producido por la presencia de las NPMs en la interfaz.

La droga cargada positivamente, TFPZ<sup>+</sup>, se transfiere a través de la interfaz liquido/liquido a 380 mV, y en presencia de NPMs en la interfaz, se observa un corrimiento en el potencial de transferencia, este se desplaza a valores más bajos, para las NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @CHI se obtiene el mayor cambio de potencial. Además, la corriente de pico ( $I_p$ ) disminuye, siendo mayor este efecto cuando las NPMs están recubiertas con CHI o DEAE-D.

La droga cargada negativamente, DCFN<sup>-</sup>, se transfiere a través de la interfaz a 290 mV y no se observan cambios en dicho valor cuando las NPMs están presentes en la interfaz. En el caso de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @CHI se observa una reducción en la  $I_p$ .

Para diferenciar si los cambios en la corriente de transferencia de TFPZ<sup>+</sup> o DCFN<sup>-</sup> se deben a la interacción específica polímeros: fármaco, se estudió la transferencia de los fármacos en presencia de los polímeros en la fase acuosa. Se observó que la  $I_p$  asociada a la transferencia de TFPZ<sup>+</sup> disminuye a medida que aumenta la concentración de polímero, lo cual se puede asociar a interacciones hidrofóbicas. En el caso de DCFN<sup>-</sup>, predominan las interacciones electrostáticas evidenciadas por la disminución de la  $I_p$  cuando NPMs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @CHI están presentes en la interfaz, a pH=7.00, sin observarse cambios a pH=10.00.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFECTO DEL ESPESOR DE PELÍCULAS DE PORFIRINAS DE HIERRO SOBRE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO

Ocampo Gerardo R<sup>1,2</sup>, Giussi Juan M<sup>1</sup>, Catalina von Bilderling<sup>1</sup>, Benitez Guillermo<sup>1</sup>, Kern Klaus<sup>3,4</sup> y Grumelli Doris<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INIFTA – UNLP – CONICET, La Plata, Argentina.

<sup>2</sup>CIDMEJu – UNJu- CONICET, Jujuy, Argentina

<sup>3</sup>Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Alemania

<sup>4</sup>Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suiza

[gerardocampo@inifta.unlp.edu.ar](mailto:gerardocampo@inifta.unlp.edu.ar)\*

Las porfirinas de hierro (FeP) son de gran interés para el desarrollo de electrocatalizadores de la reacción de reducción de oxígeno (ORR), en reemplazo a Pt o al Ir, catalizadores por excelencia de esta reacción, aunque costosos y poco abundantes. Las monocapas autoensambladas de FeP, unidas por fuerzas de Van der Waals a las superficies de oro (Au), exhiben una excelente actividad electrocatalítica para la ORR, pero su estabilidad a largo plazo necesita ser mejorada [1,2]. En este contexto, la modificación química de las superficies por electrografting de las sales del diazonio de FeP podría mejorar dicha estabilidad debido a la formación de enlaces covalentes con la superficie del electrodo. Este método produce películas de hasta 30 nm de espesor, pero esto puede ser controlado si se emplea durante el proceso de electrografting, sustancias que se encargan de atrapar los radicales libres que se generan, permitiendo así reducir el espesor de las películas hasta unos pocos nm.

En este trabajo presentaremos la síntesis de la sal de diazonio del cloruro de Fe (III) meso-tetra (p-aminofenil) porfirina y su posterior electrografting en superficies de Au. Se demuestra el uso de 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), como atrapador de radicales libres, para controlar la formación de películas de FeP con distintos espesores [3,4]. Una completa caracterización fisicoquímica de la superficie mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y voltamperometría cíclica (VC) de las especies  $K_4Fe(CN)_6$  /  $K_3Fe(CN)_6$  fue llevada a cabo para determinar el espesor de las películas formadas, identificar químicamente las especies en la superficie y caracterizar por electroquímica el sistema, respectivamente. Experimentos de voltametría de barrido lineal (LSV) en medio alcalino permiten demostrar el efecto del espesor de las películas electrocatalíticas en la performance de de la ORR.

#### Referencias

- 1) Wurster B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138 (11), 3623–3626.
- 2) Hötger D., *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2019**, 21, 2587.
- 3) Gross A. J., *Electrochem. Commun.*, **2011**, 13, 1236-1239.
- 4) Menanteau T., Levillain E., Breton T., *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2905–2909.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO SOBRE ÓXIDOS DE GRAFENO LEVEMENTE REDUCIDOS.

Florencia Podetti<sup>1</sup>, Maximiliano Zensich<sup>2</sup>, Juan Balach<sup>1</sup> y Gustavo Morales<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA)-(CONICET) Departamento de Química (UNRC) Río Cuarto.

<sup>2</sup> Instituto de Química, Física de los Materiales, Medioambiente y Energía (INQUIMAE)-(CONICET) (UBA) Buenos Aires.

[fpodetti@exa.unrc.edu.ar](mailto:fpodetti@exa.unrc.edu.ar) [mzensich@exa.unrc.edu.ar](mailto:mzensich@exa.unrc.edu.ar)  
[jbalach@exa.unrc.edu.ar](mailto:jbalach@exa.unrc.edu.ar) [gmorales@exa.unrc.edu.ar](mailto:gmorales@exa.unrc.edu.ar)

Se ha dedicado mucho esfuerzo en desarrollar electrocatalizadores libres de metales basados en óxido de grafeno reducido (rGO), debido al prometedor rendimiento de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) para el desarrollo de sistemas energéticos sostenibles. Sin embargo, el diseño del proceso de reducción del óxido de grafeno (GO), incluye numerosas variables como la relación C/O del producto final, la remoción selectiva de un tipo de grupos oxigenados y la recuperación de los defectos superficiales de oxidación que dan como resultado diferentes propiedades [1] que a su vez afectan el desempeño final de los materiales o dispositivos compuestos por rGO. En el siguiente trabajo se comparó el desempeño electroquímico de un GO modificado por reducción electroquímica (E-GO), por tratamiento hidrotérmico (H<sub>2</sub>O-GO) y por tratamiento térmico en base fuerte (bw-GO) frente a la reacción de reducción de oxígeno a través de técnicas hidrodinámicas, intentando correlacionar la actividad electrocatalítica observada con características estructurales y así lograr una comprensión científica de la naturaleza de estos materiales grafénicos. El GO preparado mediante una modificación del método de Hummers y Offeman [2] y los GOs modificados se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas (FT-IR y UV-Vis) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Se encontró que H<sub>2</sub>O-GO y bw-GO presentaron mayor actividad frente a la ORR en comparación con E-GO. Además, los estudios cinéticos revelaron que mientras E-GO y H<sub>2</sub>O-GO operan bajo una vía predominante de 2 e<sup>-</sup>, bw-GO opera bajo un proceso combinado de 2 y 4 e<sup>-</sup>.

La caracterización química y estructural reveló una marcada disminución en la cantidad de funcionalidades de oxígeno presentes en la superficie de los GOs modificados, existiendo algunas diferencias entre H<sub>2</sub>O-GO y bw-GO. Además, la caracterización morfológica utilizando AFM mostró importantes cambios en la topografía de bw-GO.

#### Referencias

- 1) Pei, S., & Cheng, H.M. *Carbon*, **2012** 50(9), 3210–3228.
- 2) Hummers, W. S., & Offeman, R. E. *Journal of the American Chemical Society*, **1958**.80(6), 1339.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### FERRITA DE COBALTO RECUBIERTA POR CARBONO COMO MATERIAL DE ELECTRODO PARA SUPERCAPACITORES

F. Ponce<sup>1</sup>, J. Tasca<sup>1</sup>, M. Bavio<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Av. del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría, Argentina.

federicoponcee@gmail.com

**Introducción.** El aprovechamiento de fuentes de energía renovables ha promovido el desarrollo de diferentes dispositivos para su almacenamiento, entre ellos, los supercapacitores. Se han sintetizado y caracterizado materiales carbonosos, óxidos mixtos, polímeros conductores o combinaciones de estos materiales para construir electrodos. Los óxidos mixtos poseen una alta estabilidad térmica y electroquímica, además de que pueden presentar diferentes estados redox, lo cual les aporta excelentes propiedades. Sin embargo su conductividad eléctrica es relativamente baja y se ha demostrado que puede mejorarse cuando se combinan con carbono. En este trabajo se evalúan la ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CoFe) y la misma recubierta por carbono (CoFe/C) para su aplicación como materiales de electrodo en supercapacitores.

**Materiales y métodos.** La ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CoFe) fue sintetizada por co-precipitación asistida con Polivinil alcohol (PVA) en solución acuosa conteniendo los cationes metálicos, con agitación magnética. El recubrimiento de carbono (CoFe/C) fue sintetizado a partir de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  que se dispersaron en una solución de glucosa (50 ml), donde la relación de glucosa a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fue de 1: 2. Los materiales fueron caracterizados por DRX, FTIR, TGA/DTA y SEM. Se realizó la caracterización electroquímica mediante voltamperometría cíclica (VC), medidas galvanostáticas de carga/descarga (GCD) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), en medio básico.

**Resultados.** Según la caracterización fisicoquímica, los DRX y FTIR confirman la presencia de la ferrita pura, en ambas muestras. Por TGA/DTA se confirmó la presencia del recubrimiento de C en la muestra CoFe/C. A partir de la VC se observa una respuesta rectangular de ambos materiales a las velocidades de barrido más bajas, que se desvía con el aumento de la velocidad. Se identifican picos de corriente correspondientes al par redox  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  en medio básico, con alta reversibilidad. Las densidades de corriente obtenidas son significativamente mayores para CoFe/C. Mediante GCD se calculó para CoFe/C una capacitancia, energía y potencia específicas máximas de  $83 \text{ F g}^{-1}$ ,  $15 \text{ Wh kg}^{-1}$  y  $21 \text{ kW kg}^{-1}$  respectivamente. Los respectivos valores para CoFe son  $1.5 \text{ F g}^{-1}$ ,  $0.3 \text{ Wh kg}^{-1}$  y  $1.3 \text{ kW kg}^{-1}$ . Los datos de EIS muestran un comportamiento capacitivo de doble capa a altas frecuencias, con una RTC menor para CoFe/C, de acuerdo con los resultados obtenidos por otras técnicas.

**Conclusiones.** Puede sintetizarse  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  recubierta con carbono utilizando un método simple y económico. El recubrimiento de carbono mejora la conductividad eléctrica y el rendimiento electroquímico. El par redox  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  aporta una pseudocapacitancia faradaica que se suma a la capacitancia de doble capa. Los valores de energía y potencia específicas demuestran que este material es adecuado para su aplicación como material de electrodo en supercapacitores.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS DE MATERIALES DE CARBÓN NANOESTRUCTURADOS DE ALTA SUPERFICIE ESPECÍFICA A PARTIR DE MOLDES DE ZnO

Ponzio Rodrigo Andrés<sup>1</sup>, Coneo Rodríguez Rusbel<sup>1</sup>, Moreno Sergio<sup>2</sup> y Planes Ángel Gabriel<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Nacional de Río Cuarto – IITEMA, Río Cuarto, Argentina

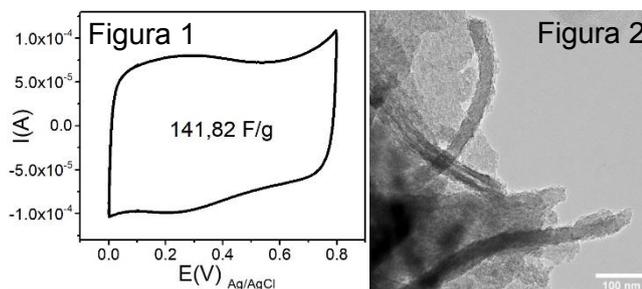
<sup>2</sup> Centro Atómico Bariloche, San Carlos de Bariloche, Argentina

[gplanes@exa.unrc.edu.ar](mailto:gplanes@exa.unrc.edu.ar)

La síntesis de nanomateriales basados en carbón para almacenamiento de energía electroquímica representa un gran desafío para las ciencias de materiales. Dichos materiales son interesantes debido a que poseen alta superficie específica y son relativamente fáciles y baratos de producir.

En este trabajo se exploraron estrategias de síntesis de materiales compuestos por estructuras inorgánicas/orgánicas (óxidos de Zn/carbono). La combinación de morfología y propiedades fisicoquímicas de las estructuras basadas en óxidos se han combinado con las de materiales precursores de carbono para obtener estructuras primarias que, por tratamientos térmicos, resultan en estructuras porosas y conductoras con alta superficie específica, las cuales pueden ser empleadas como electrodos avanzados de bajo costo y buen desempeño[1].

Los materiales desarrollados fueron caracterizados mediante técnicas electroquímicas (Figura 1) y microscopía electrónica SEM y TEM (Figura 2), y mostraron buenas capacidades (~150 F/g) comparados con otros materiales de carbono convencionales[2]. Por otro lado, el empleo de nanomoldes de óxidos de Zn permitió la polimerización de la resina precursora de carbono sin el uso de catalizadores ácido o básicos.



#### Referencias

- 1) Chen, T., Dai, L., 2013. Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors. *Materials Today* 16, 272–280.
- 2) Zhu, D., Wang, Y., Lu, W., Zhang, H., Song, Z., Luo, D., Gan, L., Liu, M., Sun, D., 2017. A novel synthesis of hierarchical porous carbons from interpenetrating polymer networks for high performance supercapacitor electrodes. *Carbon* 111, 667–674.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### UNA MEZCLA DE OXIDOS METALICOS USADA PARA MODIFICAR LOS CATODOS DE POLIACRILONITRILO SULFURADOS Y LOS SEPARADORES DE BATERIAS DE LITIO-AZUFRE

Páez Jerez Ana L.<sup>1</sup>, Tesio Alvaro Y.<sup>1</sup>, Ling Sham Edgardo<sup>2</sup> y Flexer Victoria<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy-CIDMEJu (CONICET-Universidad Nacional de Jujuy), Av. Martijena S/N, Palpalá, 4612, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones para la Industria Química-INIQUI (CONICET-Universidad Nacional de Salta), Avda. Bolivia 5150, 4400, Salta Capital, Argentina.  
a.paez@cidmeju.unju.edu.ar

**Introducción:** En términos de almacenamiento de energía y desarrollo de nuevas baterías secundarias, la búsqueda de dispositivos que superen a las conocidas baterías de plomo-ácido e ion-litio, continúa siendo un desafío. En este contexto, las baterías de litio-azufre (Li-S) son unas candidatas prometedoras debido a su alta capacidad y gran densidad de energía teóricas (1675 mAh/g y 2600 Wh/kg, respectivamente). Sin embargo, su uso comercial a gran escala, se encuentra todavía impedido por una serie de limitaciones.<sup>1,2</sup> Muchos intentos se han realizado para solventar estos problemas, siendo uno de los más estudiados la modificación del cátodo de azufre con distintos materiales.<sup>3</sup> Entre ellos, se encuentran los polímeros conductores, siendo uno de los más conocidos los cátodos de poliacrilonitrilo sulfurados, comúnmente denotados como cátodos de SPAN.<sup>4,5,6</sup> En este trabajo proponemos modificar los cátodos de SPAN con una mezcla de TiO<sub>2</sub> más 4% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados por el método sol-gel. El mismo aditivo también se usó para recubrir los separadores de polipropileno usados en baterías de Li-S.

**Resultados y Conclusiones:** Los resultados obtenidos hasta el momento mostraron que el comportamiento electroquímico del cátodo de SPAN con el agregado de TiO<sub>2</sub>/4%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y combinado con el separador modificado con el mismo aditivo, fueron superiores al del mismo cátodo con el separador sin modificar, obteniéndose capacidades iniciales de ~2000 mAh/g frente a 1500 mAh/g a 0,1C. El estudio de las capacidades a distintas densidades de corrientes en un rango de 0,05 a 1C también mejoró con el aditivo tanto en el cátodo como en el separador, encontrándose capacidades >1000 mAh/g a 1C. Este hecho sugiere que la utilización del mismo aditivo tanto para modificar el cátodo como el separador, exhibe un efecto sinérgico que mejora drásticamente el ciclado y las capacidades específicas obtenidas.

#### Referencias

- 1) Bruce, P. G., *Nat. Mater.*, **2012**, 11, 19-29.
- 2) Van Noorden, R., *Nature*, **2014**, 507, 26-28
- 3) Arias, A. N., *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, 165, A6119-A6135.
- 4) Wang, W., *ACS Energy Lett.*, **2018**, 3, 2899-2907.
- 5) Jin, Z. Q., *Energy Storage Mater.*, **2018**, 14, 272-278.
- 6) Páez Jerez, Ana. L., *ChemistrySelect*, **2020**, 5, 5465-5472.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTOS SINÉRGICOS DE NANOESTRUCTURAS ORGANICAS-INORGANICAS DE NIQUEL EN NANOSENSORES

Rinaldi Ana Laura, Bonetto María Celina, Sobral Santiago, Carballo Romina\*.  
 IQUIFIB-CONICET, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA  
[\\*rocar@ffyb.uba.ar](mailto:*rocar@ffyb.uba.ar)

#### Introducción

Los nanocompuestos de nanotubos de carbono y protoporfirina IX de Níquel (NiPPIX/CNT) combinan satisfactoriamente la porosidad de los films NiPPIX con la elevada conductividad eléctrica de los CNTs<sup>1</sup>. Dentro del campo de los sensores no enzimáticos de glucosa (NEGs), se encuentran aquellos basados en Ni que presentan excelente actividad electrocatalítica hacia oxidación de glucosa mediante la cupla redox Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>, en medio alcalino<sup>2</sup>. En este trabajo, presentamos la actividad electrocatalítica y la caracterización morfológica y analítica de un novedoso nanocompuesto híbrido orgánico-inorgánico (NiPPIX/CNT/NiNp) obtenido mediante la electropolimerización de Ni Protoporfirina IX y CNTs dopado con nanopartículas metálicas de níquel y su uso como NEGs.

#### Resultados

Se evaluaron dos clases de centros catalíticos de níquel, NiNp y átomos de níquel de la metaloporfirina, homogéneamente distribuidos en la red de nanotubos de carbono de pared múltiple. La combinación de estos dos sitios de *electron hopping* embebidos en un entorno de alta deslocalización electrónica y de óptimas propiedades de permeabilidad dadas por el film<sup>3</sup>, contribuye a los procesos de flujo de electrones y a la cinética de la reacción en estudio, en términos de constante de transferencia electrónica ( $k^{\circ}=1.6 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$  para NiPPIX/CNT/NiNp vs  $2.4 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$  para NiNp), medidas por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. La caracterización mediante SEM-EDX revela una dispersión de nanotubos en el film de NiPPIX muy estable y reproducible, con un alto contenido de catalizador electrodepositado (44 % de níquel). El sensor desarrollado, NiPPIX/CNT/NiNp, presenta una respuesta lineal en el rango de 0,1 a 6 mmol L<sup>-1</sup> para la determinación electroquímica de glucosa, con un coeficiente de correlación de 0,9953 y una sensibilidad de 0,2689 mA L mmol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>.

#### Conclusiones

La asociación de centros catalíticos homogéneamente distribuidos con un entorno permeable y altamente conjugado debido a interacciones pi-pi, constituye una interesante estrategia para el diseño de nanomateriales en sensores.

#### Referencias

- 1) Carballo R., Rinaldi A.L., Dabas P.C., Rezzano I.N., Bioelectrochem., 2015, 104, 51-57.
- 2) Lu W., Xu X., New J. Chem., 2018, 42, 3180-3183.
- 3) Carballo R., Rezzano I., Electroanalysis, 2017, 29, 1161-1165.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INFLUENCIA DE LAS ESTRUCTURAS DE SOLIDIFICACIÓN EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ALEACIONES Al-Ni

Román Alejandra<sup>1,2</sup>, Pavón Sabrina<sup>2</sup>, Nieves Leonardo<sup>2</sup>, Zadorozne Natalia<sup>1,2</sup>, Mendez Claudia<sup>1</sup> y Ares Alicia<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Materiales de Misiones (IMAM) – <sup>2</sup> FCEQyN - (UNaM) - Félix de Azara 1552. 3300 Posadas, Misiones, Argentina.

[roman.alejandrasilvina@gmail.com](mailto:roman.alejandrasilvina@gmail.com).

**Introducción.** En el presente trabajo se evaluó el comportamiento electroquímico de aleaciones Al-Ni. Las composiciones estudiadas fueron: Al-1% Ni, Al-3% Ni (hipoeutéticas), Al-5,7% Ni (eutética) y Al-8% Ni (hipereutética). Para cada aleación, se obtuvieron electrodos de ensayo con dos estructuras de grano: columnar y equiaxial. Con los mismos, se llevaron a cabo ensayos electroquímicos en una solución 3,5% NaCl.

**Resultados.** Las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas mostraron una disolución directa de las muestras luego de alcanzar el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ . En la Figura 1 a, se muestran los valores de  $E_{corr}$  obtenidos, donde el valor más noble corresponde a la aleación de composición eutética Al-5,7% Ni.

Se obtuvieron también los espectros de Impedancia electroquímica. Los mismos se ajustaron mediante un circuito de capacitancia simple:  $R_{\Omega}(R_pQ)$ , donde  $R_p$  representa la resistencia a la transferencia de carga, asociada a la resistencia a la corrosión. En la Figura 1 b, se muestran los valores de  $R_p$  en función a la composición de las aleaciones. Al aumentar el contenido de Ni, se observa que  $R_p$  disminuye para las aleaciones de estructura de granos equiaxiales, en todo el rango de composiciones estudiadas. Para la estructura de granos columnares, sin embargo, esta tendencia se modifica para la composición hipereutética. Es evidente que para las aleaciones hipoeutéticas resulta más favorable la distribución de fases generada por la estructura de granos equiaxiales, a diferencia de la aleación hipereutética.

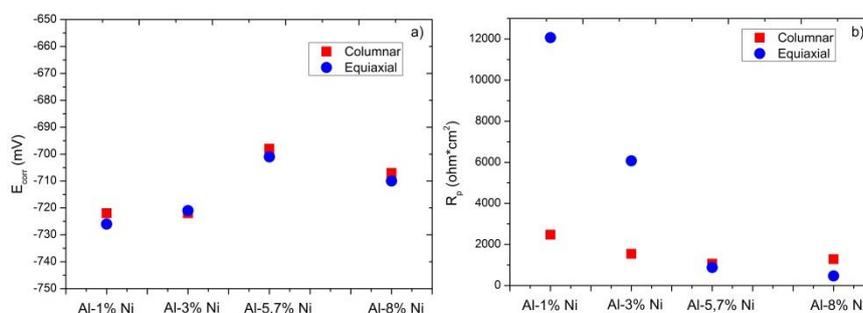


Figura 1 a.  $E_{corr}$  frente a composición de las aleaciones. Figura 1 b.  $R_p$  frente a composición de las aleaciones.

**Conclusiones.** Existe una influencia de la estructura de granos sobre la resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Ni. La selección de la estructura de granos con mayor resistencia a la corrosión dependerá del contenido de Ni de la aleación.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE SENSORES ELECTROQUÍMICOS EMPLEANDO MATERIALES CARBONOSOS MODIFICADOS SUPERFICIALMENTE CON 2-HIDROXI-1,4-NAFTOQUINONA (HNQ) PARA LA DETECCIÓN DE CIANURO WAD (CNX-CD) EN SOLUCIONES ACUOSAS

Salazar Carlos<sup>1</sup>, Muedas Golfer<sup>1</sup>, Adolfo La Rosa-Toro Gómez<sup>1</sup>, Angélica M. Baena Moncada<sup>1</sup>, Ulises Quiroz Aguinaga<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de electroquímica aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú.  
csalazar@uni.pe

#### Introducción

En los últimos años se ha incrementado la actividad minera en el Perú, y aunque esto genere muchos beneficios para el país, también ha generado un aumento de contaminación por cationes y aniones perjudiciales para la salud. Dentro de los procesos más utilizados para la extracción de oro y plata está la cianuración. En este proceso, los metales tales como Cu, Ni, Zn, Ag y Cd son los más problemáticos ya que forman complejos conocidos como cianuro WAD (Weak Acid Dissociable). En este trabajo de investigación se desarrollaron sensores amperométricos [1] basados en electrodos de carbono (GC, Glassy Carbon) modificados superficialmente con 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (HNQ). Asimismo, se prepararon y evaluaron electrodos basados en pasta de carbón adsorbidos con HNQ.

#### Resultados

Se utilizaron técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica (VC) y pulso diferencial (DP) para detectar la presencia del complejo  $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$  a  $-0,83 \text{ V}$  [2]. Para el GC modificado con HNQ se obtuvo un rango lineal ( $\text{mol L}^{-1}$ )  $1,23 \times 10^{-6} - 6,17 \times 10^{-6}$ , LOD:  $8,35 \mu\text{g L}^{-1}$ , LOQ:  $27,56 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $r^2 = 0,997$ . Para el electrodo basado en pasta de carbón se obtuvo un rango lineal ( $\text{mol L}^{-1}$ ) de  $1,24 \times 10^{-6} - 2,45 \times 10^{-6}$ , LOD:  $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ , LOQ:  $2,43 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $r^2 = 0,995$ .

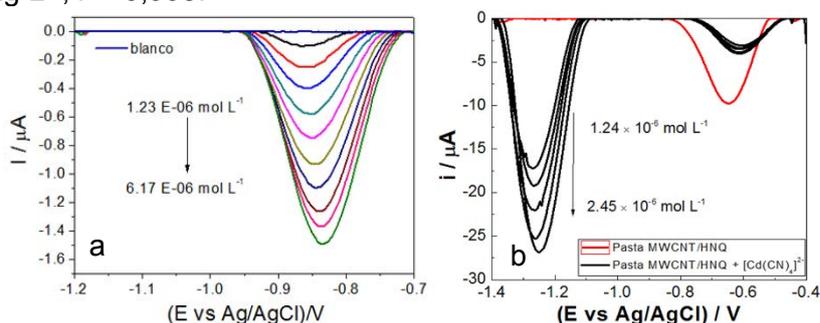


Figura 1. (a) Voltamperométrías de pulso diferencial para detectar  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  utilizando el sensor basado en GC/HNQ y (b) pasta de carbón/HNQ en buffer de fosfato a pH 8,0.

#### Conclusión

Las características del sensores obtenido (fácil desarrollo, rápida respuesta, estable, alta sensibilidad y buena repetibilidad) lo convierten en una excelente herramienta analítica para la detección y cuantificación de cianuro WAD:  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$

#### Referencias bibliográficas

- [1] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson (1991). J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 3045-3051.  
[2] V. Meucci, S. Laschi, M. Minunni, C. Pretti, L. Intorre, G. Soldani, M. Mascini. Talanta. 77 (2009) 1143-1148.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE N-OCTILTRIMETOXISILANO PARA LA PROTECCIÓN ANTICORROSIVA DE NITINOL

Saugo Melisa<sup>1</sup>, Flamini Daniel<sup>1</sup> y Saidman Silvana<sup>1</sup>.

Dirección postal de los autores: melisa.saugo@uns.edu.ar

**Introducción:** Uno de los problemas del uso de nitinol (NiTi) como biomaterial es la acumulación de proteínas sobre la superficie del material, lo cual puede generar la coagulación de la sangre [1]. Este inconveniente puede controlarse si la superficie de la aleación se hace más hidrófoba. De esta manera, la superficie modificada repele tanto líquidos como proteínas, obteniendo como resultado una mayor resistencia a la corrosión y hemocompatibilidad [2]. Un método para lograr esto es mediante la silanización, es decir, la formación de una película de silanos, la cual puede resultar muy protectora debido a formación de enlaces covalentes metal-silano.

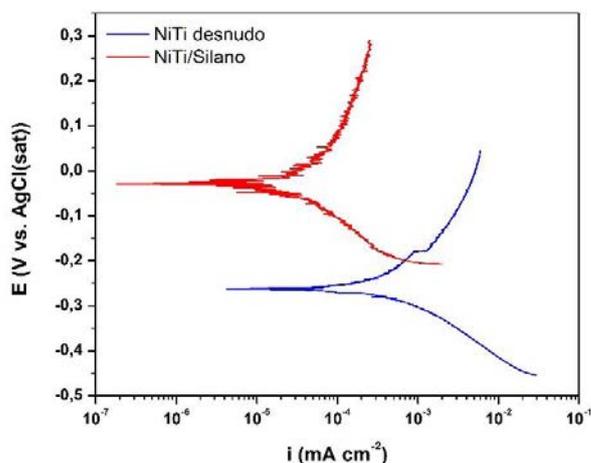


Figura 1: Curvas de Tafel para NiTi desnudo y NiTi recubierto con silano.  $v=1 \text{ mV s}^{-1}$

Ringer: barridos potenciodinámicos y curvas de Tafel, entre otras. También se midió el ángulo de contacto. Los resultados de estas experiencias demostraron que la película de silano ofrece una buena protección anticorrosiva al sustrato ya que se logra disminuir notablemente la densidad de corriente de corrosión y también se observa un desplazamiento del  $E_{\text{corr}}$  de 200 mV hacia potenciales más positivos (Figura 1). El valor medido de ángulo de contacto para el NiTi desnudo fue de  $70^\circ$ , mientras que para la muestra tratada con silano se obtuvo valor de  $91,6^\circ$ , lo cual indica que se logra conseguir una superficie más hidrófoba.

**Conclusiones:** El simple método de inmersión de NiTi en soluciones de silano permite la formación de una película de silano que le otorga al NiTi una buena protección ante la corrosión. Esto puede explicarse en parte por el aumento de la hidrofobicidad de la superficie.

#### Referencias

- 1) Rahimipour S., et al, *Applied Surface Science*, **2020**, 506, 144657.
- 2) Wang G., et al, *Nanomedicine*, **2015**, 10, 1327–1341.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### YERBA MATE COMO INHIBIDOR EN LA CORROSIÓN DE ALUMINIO Y ZINC

Silva Paula Belén<sup>1</sup>, Pozzi Gonzalo<sup>1</sup>, Ares Alicia Esther<sup>1,2</sup> y Mendez Claudia Marcela<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Programa de Materiales y Fisicoquímica – Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales – FCEQyN / Universidad Nacional de Misiones – UNaM. Félix de Azara 1552 (3300), Posadas – Misiones, Argentina

<sup>2</sup> Instituto de Materiales de Misiones – IMAM (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – CONICET / Universidad Nacional de Misiones) – UNaM. Félix de Azara 1552 (3300), Posadas – Misiones, Argentina

Email: belensilva2301@gmail.com

#### Introducción

Es notable la necesidad de contar con inhibidores de la corrosión que puedan ser empleados en las plantas industriales sin ser tóxicos, extremadamente costosos ni perjudiciales para el medioambiente. Cada vez más, se destaca la tendencia de emplear para este fin, compuestos naturales como hojas, semillas y flores, conocidos como inhibidores de corrosión verdes.

Con la realización de este trabajo, se buscó analizar los efectos de la adición de Yerba Mate soluble como inhibidor en los procesos de corrosión de aluminio y de zinc en una solución de HCl 0,1M. Para esto, se realizaron ensayos de pérdida de peso, Polarización Potenciodinámica (PP) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE). Las experiencias se llevaron a cabo en ausencia y presencia del inhibidor (0,064, 0,124, 0,248 g de Yerba Mate Soluble/L de solución) y a diferentes temperaturas (298K, 308K, 315K y 323K).

#### Resultados y conclusiones

En las mediciones de pérdida de peso se observó que el rendimiento aumenta con el aumento de la concentración de Yerba Mate y disminuye con el aumento de la temperatura. Así, para ambos materiales, el mayor rendimiento se alcanzó a la mayor concentración de inhibidor empleada. Sin embargo, en el caso del aluminio se logró a 323K y en el del zinc a 298K.

En los ensayos de PP no se evidenció diferencia significativa en los potenciales de corrosión. Sin embargo, tanto éstos como el potencial de circuito abierto, van adquiriendo valores más catódicos con el aumento de la concentración de Yerba Mate, en comparación con el blanco. Esto indica que el extracto actúa como un inhibidor de tipo mixto con características catódicas predominantes.

Tanto en el caso del aluminio como en el del zinc, la densidad de corrosión disminuye con el aumento de la concentración del inhibidor. Así, fueron obtenidos rendimientos de inhibición de 28 a 91% para el aluminio y de 4 a 70% para el zinc.

Para ambos materiales, las pendientes de Tafel no varían significativamente con la presencia de Yerba Mate, por lo que se puede afirmar que el mecanismo de la reacción anódica y catódica no se ve alterado por la presencia del inhibidor.

En los ensayos de EIE se observó, en general, un aumento de la resistencia a la corrosión con el aumento de la concentración del inhibidor.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE ÓXIDOS DE Ce-Zr-Sm

Suarez Anzorena Rosario<sup>1,2,3</sup> y Larrondo Susana A.<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Intendente Güiraldes 2160, Ciudad Universitaria, Bs. As, Argentina.

<sup>2</sup> Escuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM, Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Bs. As., Argentina.

<sup>3</sup> UNIDEF-CONICET-MINDEF, DEINSO, J. B. de La Salle 4397, 1603 Villa Martelli, Bs. As., Argentina.

<sup>4</sup> Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, UNSAM, Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Bs. As., Argentina.

rosariosuarezanzorena@gmail.com

#### Introducción

El *cermet* 60%NiO/Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub> ha mostrado ser un excelente material de ánodo para celdas de combustible de óxido sólido a temperatura intermedia (IT-SOFC). Sin embargo, su conductividad mixta en atmósferas reductoras podría ser mejorada<sup>1</sup>. Se propone la sustitución parcial del Zr<sup>4+</sup> por Sm<sup>3+</sup> para incorporar vacancias de oxígeno en la estructura del sólido que aumenten la movilidad de los iones y así la conductividad.

#### Resultados

Los óxidos de composición nominal Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (x= 0,1; 0,08; 0,06; 0,04; 0,02; 0) fueron sintetizados por el método de complejación de cationes con ácido cítrico y calcinados a 500 °C. Éstos resultaron cristalinos y con una estructura única de tipo fluorita característica del CeO<sub>2</sub>. El tamaño de cristalita, creciente con el contenido de Sm, es nanométrico y menor a 11 nm. Los estudios de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en una atmósfera 7% vol. H<sub>2</sub> muestran una disminución de la resistencia superficial específica (ASR) con el contenido de Sm para concentraciones < 6%at. en el rango de temperatura de 500 a 750 °C. La ASR de los óxidos con 0%, 4% y 6% at. Sm fue comparada con diversas concentraciones de combustible y tipo de combustible (H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>). En todos los estudios el material que mostró ser más activo y con menor ASR fue el óxido con 6%at. Sm. Los valores de ASR obtenidos son: 0,011 Ω.cm<sup>2</sup> y 0,004 Ω.cm<sup>2</sup> a 750 °C en una atmósfera de 7 %vol. y 40 %vol. H<sub>2</sub> respectivamente; 0,14 Ω.cm<sup>2</sup> y 0,09 Ω.cm<sup>2</sup> a 750 °C en una atmósfera de 7 %vol. y 20 %vol. de CH<sub>4</sub>, respectivamente.

#### Conclusiones

Los óxidos mixtos de tamaño nanométrico presentan una estructura única y homogénea característica del CeO<sub>2</sub>. Los ensayos de conductividad mostraron que existe una composición (Ce<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,04</sub>Sm<sub>0,06</sub>O<sub>1,97</sub>) que posee el mayor desempeño electroquímico. Asimismo, se observa que el material es más activo en una atmósfera de H<sub>2</sub> que de CH<sub>4</sub> y a mayor concentración de combustible en la alimentación.

#### Referencias

- 1) M. G. Zimicz et al., *J. Power Sources*, **2013**, 238, 87-94.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### RECUPERACIÓN DE LITIO COMO CARBONATO DE LITIO, A PARTIR DE SALMUERAS, MEDIANTE LA ELECTRÓLISIS A TRAVÉS DE MEMBRANAS

Torres Walter Ramón, Flexer Victoria.

Centro de Investigaciones y Desarrollo de Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy (CIDMEJu). Av. Juan A Rojas SN – Palpalá (4612) – Jujuy.  
wtorres@unju.edu.ar

En esta etapa de la historia humana donde el consumo de energía ha aumentado para satisfacer las necesidades de confort, es necesario reducir la huella de carbono, mediante el uso de nuevas fuentes de energía renovables. Para mitigar los problemas relacionados con el uso de combustibles fósiles, y debido a la intermitencia de las energías renovables, el almacenamiento y conversión de las mismas ha comenzado a ser objeto de estudio en los últimos años. Un ejemplo de estos sistemas intensamente estudiados son las baterías basadas en litio, las cuales se clasifican de acuerdo a la naturaleza del electrolito, del cátodo o del ánodo. Para su funcionamiento, estas baterías requieren de un reactivo fundamental, el litio (sea en forma iónica o metálico). Este elemento se encuentra en todo el universo. En la Tierra se halla en muchas formas, una de las cuales nos lleva a plantear nuestro objetivo de estudio: los salares de altura. El proceso actual para obtener el litio de estos salares consiste en el método evaporítico, el cual es de bajo costo, pero es bastante lento [1-4].

En este trabajo hemos recuperado litio en forma de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mediante una técnica electroquímica, en un reactor de tres compartimentos, al pasar una corriente constante ( $50 \text{ A/m}^2$ ) y burbujear  $\text{CO}_2$  (1 L/min, intermitente, para control de pH). En el compartimento catódico se utilizó una solución diluida de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (0.014 M), en el compartimento del medio se colocaron diferentes salmueras artificiales (simulando salmueras nativas) conteniendo los tres cationes principales a bajas concentraciones ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) y en el compartimento anódico una solución amortiguadora concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$  (1M).

Se realizaron dos tipos de experimentos. En un primer caso tres salmueras con presencia de diferentes iones ( $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ ;  $\text{Li}^+/\text{K}^+$ ;  $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$ ) para corroborar sus velocidades relativas de migración, siendo  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ . Además de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de pureza superior a 90 %, se obtuvo agua de baja salinidad. En un segundo experimento se trabajó con cuatro salmueras diferentes, donde las concentraciones de  $\text{Li}^+$  y  $\text{K}^+$  (0.185 M y 0.355M, respectivamente) se mantuvieron constantes y la concentración de  $\text{Na}^+$  variable (0.23 M, 0.46 M, 0.69 M y 0.92 M). Se encontró que a bajas relaciones  $[\text{Na}^+]/[\text{Li}^+]$  se obtuvo  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de pureza superior a 90%, siendo el principal contaminante el  $\text{Na}^+$ .

En conclusión, hemos probado que la electrólisis a través de membranas es efectiva para la recuperación de litio de salmueras desprovistas de iones divalentes.

#### Referencias

- 1) W. Liu, D.B. Agusdinata, *J. Clean. Prod.*, 2020, 260, 120838.
- 2) W. Liu, D.B. Agusdinata, S.W. Myint, *Int. J. Appl. Earth Obs. Geoinf.*, 2019, 80, 145.
- 3) C.F. Baspineiro, J. Franco, V. Flexer, *Sci. Total Environ.*, 2020, 720, 137523.
- 4) W.R. Torres, C.H. Díaz Nieto, A. PrévotEAU, K. Rabaey, V. Flexer. *J. Membr. Sci.*, 2020, 615, 118416.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Ranqueo de la capacidad electrocatalítica de electrodos de área expandida basados en Oxido de Grafeno (GO) mediante Impedancia electroquímica

Valenti Romina<sup>1</sup>, Gutiérrez-Pineda Eduart<sup>1</sup>, Rodríguez-Presa María José<sup>1</sup>, Gervasi Claudio<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) – CONICET - UNLP, Diagonal 113 y 64 S/N La Plata, Bs. As., Argentina;  
[rvalenti@inifta.unlp.edu.ar](mailto:rvalenti@inifta.unlp.edu.ar)

#### Introducción

En este trabajo se realizó la síntesis electroquímica de GO a partir de barras de grafito, empleando etapas sucesivas de intercalación y exfoliación electroquímica en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de distinta concentración. Se ensayaron diferentes condiciones de potencial de intercalación y de exfoliación y tiempo de aplicación para cada etapa. Se modificaron electrodos de carbón vítreo con la técnica de “drop casting”, empleando suspensiones de GO en agua de 1 mg/mL. Para evaluar la actividad electroquímica de los electrodos modificados se utilizó la cupla ferrocianuro-ferricianuro como par redox testigo y las técnicas de voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Se propone un novedoso y simple análisis cualitativo, que permite una rápida y precisa categorización de muestras según su capacidad electrocatalítica. La misma se basa en la variación de la posición y altura del máximo de la fase ( $\phi$ ) del vector impedancia en un gráfico  $\phi$  vs. logaritmo de la frecuencia. Se contrastan estos resultados con los análisis voltamperométricos en términos de la diferencia de potenciales de pico ( $\Delta E_p$ ) y se discuten las mejoras del método propuesto en cuanto a precisión y simpleza.

#### Resultados

Muestra	$\Delta E$ (mV)	$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\phi_{\text{max}}$ ( $^\circ$ )	f (Hz)
Blanco	76	341,39	28,01	609,51
1_d	73	2916,7	47,95	5,42
3_c	78	6137,6	48,52	1,54
3_d	93	1667,7	42,55	13,86

Tabla 1: Parámetros electroquímicos extraídos de la caracterización electroquímica.

El análisis de los resultados Raman indican un incremento de los grupos funcionales oxigenados con el aumento de la concentración de ácido y condiciones más fuertes de exfoliación.

#### Conclusiones

Se obtuvieron materiales grafénicos mediante una estrategia simple, económica y amigable con el ambiente. Los mismos no mostraron poseer mejor actividad electrocatalítica frente a la cupla ferro-ferricianuro respecto del carbón vítreo, tema que estaba en discusión en la literatura.

El análisis cualitativo propuesto a partir de la impedancia electroquímica nos permitió la selección de las mejores condiciones de síntesis de GO, como material precursor del ERGO, para futuras aplicaciones electroanalíticas.

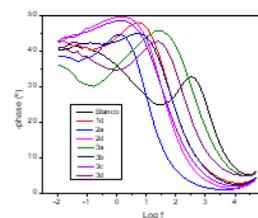


Figura 1 : Espectroscopía de Impedancia Electroquímica - Bode



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MCM-41 COMO DISPERSANTE DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA LA CONSTRUCCIÓN DE PLATAFORMAS DE DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA ALTAMENTE SENSIBLES

Vaschetti Virginia M.<sup>1,3</sup>, Viada Benjamín N.<sup>1</sup>, Tamborelli Alejandro<sup>1,3</sup>,  
Eimer Griselda A.<sup>2</sup>, Rivas Gustavo A.<sup>3</sup> y Dalmasso Pablo R.<sup>1</sup>.

1. CIQA, CONICET, Dpto. de Ingeniería Química, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.
2. CITeQ, CONICET-UTN, Facultad Regional Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.
3. INFIQC, CONICET, Dpto. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

[vaschetti@frc.utn.edu.ar](mailto:vaschetti@frc.utn.edu.ar); [p-dalmasso@hotmail.com](mailto:p-dalmasso@hotmail.com)

**Introducción.** Debido principalmente a su elevada conductividad, los nanotubos de carbono (CNTs) presentan múltiples aplicaciones en la detección electroquímica de analitos de interés biológico, farmacéutico y medioambiental. Sin embargo, uno de los problemas más comunes al trabajar con CNTs es su tendencia a aglomerarse, lo cual puede comprometer sus propiedades electrónicas intrínsecas. Así, para lograr una mejor dispersabilidad se emplean diferentes estrategias, siendo la funcionalización no covalente de los CNTs una de las más eficientes. En tal sentido, en este trabajo reportamos el primer estudio sistemático sobre el empleo de MCM-41, un material mesoporoso conocido, como agente dispersante de CNTs de pared múltiple (MWCNTs). **Resultados.** Para la optimización de las dispersiones MWCNT-MCM-41 se empleó un diseño central compuesto considerando 3 variables independientes en 3 niveles diferentes: i) la concentración de MWCNTs, ii) la concentración de MCM-41 y iii) el tiempo de sonicado, seleccionándose la corriente de pico de oxidación del ácido ascórbico (AA) como la variable dependiente. Así un conjunto de 17 experimentos con 3 réplicas en el punto central, permitió obtener superficies de respuesta que evidenciaron que: a) un aumento de la concentración de MWCNTs favorece la respuesta electroquímica del sistema (en términos de potencial y corriente), b) cantidades elevadas de MCM-41 reducen la respuesta del sensor debido a las propiedades aislantes del material mesoporoso, y c) el incremento del tiempo de sonicado hasta 30 min mejora la estabilidad de las dispersiones al facilitar la interacción entre MWCNTs-MCM-41. Estos resultados fueron corroborados por microscopía SEM, observándose bajo condiciones óptimas (0,50 mg/mL MWCNTs, 0,25 mg/mL MCM-41, 30 min de sonicado) fragmentos del soporte recubiertos uniformemente por MWCNTs. **Conclusiones.** La óptima interacción entre MWCNTs y MCM-41 promueve i) la estabilidad de la dispersión permitiendo desarmar parcialmente los aglomerados de MWCNTs y ii) la alineación de los nanotubos sobre la matriz mesoporosa mejorando la conductividad en la superficie por efecto de percolación, presentando así la dispersión MWCNT-MCM-41 una respuesta electroquímica altamente sensible en comparación a una dispersión constituida solo por nanotubos.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ELECTRODOS PARA LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO DESDE SOLUCIONES DE AGUA DE MAR ARTIFICIAL.

Nadia Ysea<sup>1</sup>, Liliana A. Diaz<sup>2</sup>, Gabriela I. Lacconi<sup>1</sup>, Esteban A. Franceschini<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INFIQC-CONICET, Dpto. de Fisicoquímica – F.C.Q., U.N.C., 5000, Córdoba, Argentina. <sup>2</sup>Dpto. de Almacenamiento de la Energía, INTI., Av. Gral. Paz 5445, San Martín, B1650KNA, Buenos Aires, Argentina.

nadia.ysea@gmail.com

#### Introducción

La generación de hidrógeno por electrólisis a partir del agua de mar es uno de los procesos más prometedores para la producción de este combustible, permitiendo la posibilidad de evitar el uso de soluciones de KOH altamente peligrosas como electrolito. Sin embargo, existen muchos problemas asociados con este proceso, tales como la baja eficiencia electroquímica y la alta capacidad de corrosión de los iones cloruro presentes en el agua de mar [<sup>1,2</sup>].

En este trabajo se analizan desde un punto de vista comparativo diferentes materiales propuestos como posibles electrodos o soportes de electrodos en un ambiente de agua de mar artificial.

#### Resultados

Se realizaron estudios de corrosión mediante pruebas de niebla salina, espectroscopía Raman y análisis electroquímico, y se evaluaron comparativamente las eficiencias catalíticas hacia la generación electroquímica de hidrógeno.

Así, muestras de Ti, Ni, acero inoxidable AISI 316L y Cu mostraron una importante corriente de hidrógeno en el rango de potenciales analizados. Sus resultados, registrados por voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica, además de las gráficas de Tafel, confirmaron ser buenos catalizadores activos para la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Por otro lado, materiales como el Al y la tela de carbono presentan una corrosión moderada y baja en este medio. Se encontró que el Ni no sólo tiene una alta tolerancia a los iones cloruro sino que también es el material de electrodo con mayor eficiencia electroquímica con una densidad de corriente a -1.5 V SCE de  $-3.22 \times 10^{-2} \text{ Acm}^{-2}$ , seguido del acero inoxidable AISI 316L con alto contenido de Ni ( $-1.33 \times 10^{-2} \text{ Acm}^{-2}$ ).

#### Conclusión

Los electrodos de Ni resultaron apropiados para ser utilizados en electrolizadores que trabajan con agua de mar, tanto por su eficiencia electroquímica como por su resistencia a la corrosión.

#### Referencias Bibliográficas

- 1 Sema, Z., Baykara, Z., *Int. J. Hydrog. Energy*, **2018**, 43, 10605-10614
- 2 Abdel-Aal, H.K., Zohdy, K.M., Abdel Kareem, M., *The Open Fuel Cells J.*, **2010**, 3, 1-7.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOBRE HOPG Y SU APLICACIÓN EN LA REDUCCIÓN DE NITRATOS

Zurita Noelia, García Silvana G.

Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253 - (8000) Bahía Blanca, Argentina

[zuritanoelia@gmail.com.ar](mailto:zuritanoelia@gmail.com.ar), [sgarcia@criba.edu.ar](mailto:sgarcia@criba.edu.ar)

**Introducción.** Los iones nitrato pueden constituir un problema importante para la salud humana y el medio ambiente, si su concentración en fuentes de agua potable supera ciertos límites [1]. Dado el aumento de estos iones, principalmente por el uso creciente de fertilizantes, y los riesgos asociados a la toxicidad que presentan, es de particular interés desarrollar técnicas para la detección de iones nitrato.

Los métodos electroquímicos representan una de las alternativas posibles para la detección y reducción de  $\text{NO}_3^-$ , y se basan en la elección de un sustrato adecuado para tal fin. Se ha demostrado que distintos sustratos, modificados con nanopartículas de Cu, resultan eficientes para facilitar la electroreducción [2].

El objetivo de este trabajo fue la obtención por electrodeposición de nanopartículas de Cu soportadas sobre HOPG, y la evaluación de su comportamiento electrocatalítico para la reducción de iones nitrato. Se analizó la cinética de deposición mediante voltamperometría cíclica y cronamperometría usando soluciones conteniendo distintos electrolitos soportes. Las soluciones electrolíticas fueron: 1 mM  $\text{CuSO}_4$  con: (i) 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , (ii) 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y (iii) 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los depósitos fueron generados mediante pulsos simples de potencial y caracterizados mediante AFM y SEM. La voltamperometría cíclica fue usada para evaluar la capacidad electrocatalítica de reducción de iones nitrato de los electrodos modificados con partículas de Cu.

**Resultados y Conclusiones.** Los resultados voltamperométricos indicaron que la cinética de la electrodeposición de Cu sobre HOPG, sigue un modelo de nucleación y crecimiento de cristales controlado por difusión para las tres soluciones estudiadas. Análisis de los transitorios de corriente revelaron predominantemente un mecanismo de nucleación de tipo progresivo. Las imágenes de AFM y SEM indicaron gran densidad de partículas de Cu, de distinto tamaño, distribuidas al azar sobre la superficie de HOPG para las soluciones (i) y (ii). En el caso (i), las imágenes mostraron algunos depósitos formando estructuras interconectadas, mientras que en el caso (ii), se observaron algunas estructuras dendríticas. Los electrodos modificados con las nanopartículas metálicas obtenidas a partir de las soluciones (i) y (ii), demostraron un mayor efecto electrocatalítico para la electroreducción de  $\text{NO}_3^-$ .

#### Referencias

- 1) World Health Organization, WHO, Nitrates and Nitrites in Drinking Water, **2004**.
- 2) Wang, L., Microsystem Technologies, **2018**, 24(9), 3623–3630.

# TERMODINÁMICA

EQUILIBRIO, FENÓMENOS DE  
TRANSPORTE, ESTABILIDAD



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CÓMPUTO DE FRONTERAS DE REGIONES TRIFÁSICAS DE SISTEMAS REACTIVOS MULTICOMPONENTE

Rodriguez-Reartes S. Belén, Molina Matías J., Zabaloy Marcelo S.

Dpto. de Ing. Química UNS - PLAPIQUI (UNS-CONICET)

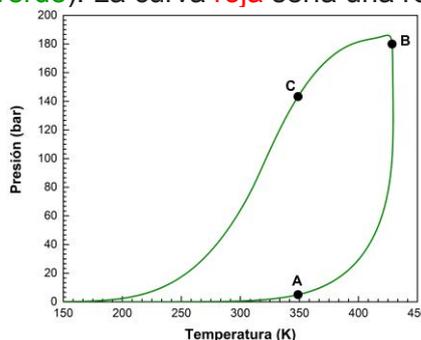
Camino La Carrindanga, Km 7, (8000) Bahía Blanca, Argentina - [mzabaloy@plapiqui.edu.ar](mailto:mzabaloy@plapiqui.edu.ar)

#### Introducción

Una envolvente trifásica reactiva (E3FR) es la frontera, en el plano presión-temperatura, que separa la región bifásica de la región trifásica, para un dado sistema multicomponente reactivo de composición global inicial especificada. Un punto de la E3FR es un punto trifásico reactivo en que 2 de las fases tienen dimensión finita y la 3ra dimensión diferencial. En tal punto se satisfacen la igualdad de potenciales químicos, la condición de equilibrio químico para cada una de las reacciones químicas posibles, la conservación de la masa y la incipiencia de una de las 3 fases presentes. El propósito del presente trabajo es el desarrollo de algoritmos para el cálculo de E3FRs. Una vez calculado el primer punto de la E3FR se aplica un método de continuación numérica (MCN) para computar el resto de la curva.

#### Resultados y Conclusiones

El sistema considerado es el de la producción de biodiesel en  $CO_2$  supercrítico, cuyas reacciones son: *Trioleína*(TO,2) +  $CH_3OH(1) \leftrightarrow$  *Dioléina*(DO,3) + *Metiloleato*(MOT,6);  $DO(3) + CH_3OH(1) \leftrightarrow$  *Monooleína*(MO,4) + MOT(6);  $MO(4) + CH_3OH(1) \leftrightarrow$  *Glicerol*(5) + MOT(6). El modelo utilizado es la ecuación de estado PR<sup>1</sup> con reglas cuadráticas de mezclado y parám. de interacción de la ref<sup>2</sup>. Las propiedades estándar a 298 K y capac. caloríficas de gas ideal se tomaron de la ref<sup>3</sup> para los componentes 1, 5, 6 y 7, y de la ref<sup>4</sup> para las oleínas. La Fig. 1 muestra una E3FR que delimita una amplia región trifásica (línea verde). La curva roja sería una recta horizontal si el sistema fuera no reactivo. Ambas



proyecciones en la Fig. 1 revelan una alta no linealidad de la E3FR que el robusto MCN propuesto pudo capturar sin inconvenientes.

**Fig. 1.** E3FR computada. Izq.: Línea Verde: Proyección P-T. Der.: Línea roja: Proyección razón {fracc. molar global de metil oleato(6)/fracc. molar global de  $CO_2(7)$ } vs. presión. Sist. reactivo correspondiente a la transesterificación de trioleína (2) con metanol (1) en el solvente inerte  $CO_2(7)$ . Composición inicial (fracc. molares globales):  $z_1^0 = 0.311867$ ,  $z_2^0 = 0.003709$ ,  $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$  y  $z_7^0 = 0.684423$ .

#### Referencias

- 1) D.-Y. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59–64.
- 2) A. Valverde, L. Osmieri, and F. Recasens, *J. Supercrit. Fluids*, 143, 107–119, 2019.
- 3) DIPPR 801 Database. AIChE, , 2003
- 4) K.G. Joback, R.C. Reid, *Chem. Eng. Commun.*, 57, 1-6, 233-243, 1987



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIOS DE LA TRANSICIÓN VÍTREA DE MEZCLAS GLICEROL-AGUA Y TETRAETILENGLICOL-AGUA CONFINADAS EN SILICA MESOPOROSA

Angarita Ivette<sup>1\*</sup>, Mazzobre Florencia<sup>2</sup>, Corti Horacio<sup>1,3</sup> y Longinotti María Paula<sup>1\*\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química Inorgánica, Analítica y Química Física (INQUIMAE). Fac. Cs. Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

<sup>2</sup> Departamento de Industrias. Fac. Cs. Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

<sup>3</sup> Departamento de Física de la Materia Condensada. Centro Atómico Constituyentes Comisión Nacional de Energía Atómica.

\*Angarita@qi.fcen.uba.ar , \*\*longinot@qi.fcen.uba.ar

#### INTRODUCCIÓN

El estudio de la transición vítrea de mezclas en sistemas confinados ha tenido un gran interés durante los últimos años debido a su importancia en las distintas aplicaciones tecnológicas que tienen. El confinamiento de líquidos formadores de vidrios en mesoporos usualmente da lugar a propiedades dinámicas que se desvían del comportamiento en bulk, como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Este fenómeno ha generado un gran interés sobre como la escala de longitud, la dimensionalidad y las propiedades físicas y químicas de la superficie de los sistemas porosos afectan la dinámica, la termodinámica y la estructura de los líquidos confinados alrededor de la transición vítrea. Hasta ahora, una interpretación global de los resultados no se ha podido lograr. Por ejemplo, aun es difícil predecir incluso el signo de un cambio de la  $T_g$ . Por un lado, existen estudios que indican que el nanoconfinamiento disminuye la temperatura de transición vítrea<sup>1-3</sup> mientras que otros trabajos muestran lo contrario<sup>4</sup>.

En este trabajo estudiamos el efecto de confinamiento en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de mezclas acuosas glicerol-agua en el intervalo de composiciones entre 100% y 50% p/p de glicerol confinadas en esferas de sílica comercial Cariact- $Q_i$  ( $i=3, 6, 10, 15, 30$ ) con tamaño de poro entre 2 y 58 nm de diámetro. El subíndice  $i$  hace referencia al tamaño de poro nominal informado por el fabricante.

Por otra parte, se analizó el efecto del nanoconfinamiento en mezclas acuosas de tetraetilenglicol en el intervalo de composiciones entre 100% y 70% de polioliol, usando los mismos tamaños de poro y siguiendo el mismo protocolo de estudio del sistema anterior. Este sistema es de mayor complejidad comparado al de glicerol-agua debido a que el agua forma entidades estructurales más grandes con el tetraetilenglicol, haciendo que los movimientos cooperativos sean más lentos.

#### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El cambio en la temperatura de transición vítrea de las mezclas glicerol-agua en función del tamaño de poro depende de la composición. Este resultado podría indicar que el aumento de la cantidad de agua en la mezcla tiende a modificar la dependencia de la  $T_g$  con el tamaño de poro. Un análisis de los resultados usando el modelo propuesto por Gordon y Taylor<sup>6</sup> indica que la  $T_g$  del glicerol puro y del agua pura presentan una disminución al reducir el tamaño de poro. Este efecto es más



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### FENÓMENOS DE TRANSPORTE: PERMEACIÓN DE METRONIDAZOL Y FLUCONAZOL

Cabañez Silvina, Alvarez María y Olivella Mónica.

[olivella@unsl.edu.ar](mailto:olivella@unsl.edu.ar)

#### Introducción:

La difusión pasiva es un fenómeno de transporte que consiste en el pasaje de una sustancia debido a un gradiente de concentración, desde una región de mayor a otra de menor concentración. Este fenómeno es aplicado en diversas disciplinas. En tecnología farmacéutica, se emplea para determinar los parámetros fisicoquímicos que regulan el transporte de un principio activo a través de una membrana. Estos conceptos se aplicaron al estudio de la permeación de compuestos de uso farmacéutico, metronidazol y fluconazol de dosis terapéuticas conocidas. Se llevaron a cabo experiencias de permeación utilizando membranas de acetato de celulosa, para simular el comportamiento de la piel. Los principios activos se formularon en excipientes adecuados y a determinadas concentraciones.

#### Resultados y Conclusiones:

Los experimentos para determinar los parámetros fisicoquímicos, flujo ( $J_m$ ) y coeficientes de permeación ( $P$ ) y de difusión ( $D$ ) se llevaron a cabo utilizando un muestreador automático con celdas de difusión verticales tipo Franz ( $n=6$ ). En el compartimento donador se colocó el principio activo, mientras que en el compartimento receptor se colocó un buffer salino de fosfatos pH: 7,4. Se recogieron muestras a intervalos predeterminados de tiempo y las mismas fueron cuantificadas mediante espectroscopia ultravioleta la longitud de onda de máxima absorción para cada principio activo. Del análisis de los valores de los parámetros fisicoquímicos obtenidos experimentalmente, se infiere que los principios activos (metronidazol y fluconazol) podrían ser administrados a través de una membrana como la piel, eliminando el efecto del primer paso hepático. Se pudo concluir además que, si bien, fluconazol presentó valores de flujo y coeficiente de difusión más elevados que los de metronidazol ambos podrían ser administrados por vía transdermal.

#### Referencias

- 1) Rodríguez-López L, Shokry DS, Cruz JM, Moldes AB, Waters LJ. The effect of the presence of biosurfactant on the permeation of pharmaceutical compounds through silicone membrane. *Colloids Surf B Biointerfaces*. **2019**. 176: 456-461.
- 2) Qindeel M, Hameed Ullah M, Dina F, Ahmed N, Rehman A. Recent trends, challenges and future outlook of transdermal drug delivery systems for rheumatoid arthritis therapy. *Journal of Controlled Release*. **2020**. 327: 595-615.
- 3) Florez Jesús. *Farmacología humana*. Masson S.A. 6° edición. **2014**.
- 4) Aulton Michael E. *Farmacología. La ciencia del diseño de las formas farmacéuticas*. Elsevier. 2° edición. **2004**. 499-534.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS Y VELOCIDAD DEL SONIDO DEL SISTEMA VALERONITRILLO + ACETATO DE METILO, A DIVERSAS TEMPERATURAS

Camacho Alberto<sup>1</sup>, Canzonieri Salvador<sup>1</sup>, Orozco Mirtha<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigación en Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería. IITCI. CONICET-UNCo. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Del Comahue. Buenos Aires 1400. (8300) Neuquén.  
alberto.camacho@fain.uncoma.edu.ar

#### Introducción

El estudio de las propiedades termodinámicas de exceso ofrece un medio conveniente para interpretar la relación entre las propiedades experimentales macroscópicas de las mezclas y la interacción microscópica entre moléculas iguales y distintas. Como parte de nuestro programa de investigación estamos realizando un estudio sistemático de propiedades termo físicas a presión atmosférica de mezclas binarias y ternarias de ésteres con nitrilos en función de temperatura, composición y longitud de la cadena molecular, ya que los alcanonitrilos y los alquilacetatos son muy buenos solventes para polímeros, y sus mezclas pueden ser también buenos solventes para materiales poliméricos. En este trabajo se reportan datos experimentales de densidad ( $\rho$ ) y velocidad del sonido ( $u$ ) para el sistema valeronitrilo + acetato de etilo, en todo el rango de concentración a presión atmosférica. Tanto la densidad como la velocidad del sonido, sus datos cubren un rango importante de temperaturas entre 278,15 K y 318,15 K, con un T de 5.

#### Parte experimental

Los productos químicos empleados en este trabajo fueron suministrados por Aldrich. La pureza de los mismos fue superior a 99 %. Los líquidos se secaron por medio de tamices moleculares de 0,4 nm de Fluka, y fueron desgasificados antes de su empleo en un baño de ultrasonidos. La densidad ( $\epsilon < 10^{-2} \text{ kg m}^{-3}$ ) y la velocidad del sonido se midieron con un densímetro digital de tubo vibrante Anton Paar DSA-48.

#### Resultados y conclusiones

A partir de los datos de densidad se determinó, para ambos sistemas, el volumen molar ( $V$ ) y la magnitud de exceso de esta propiedad ( $V^E$ ). Las desviaciones de la velocidad del sonido se calcularon a partir de medidas de la velocidad del sonido. Las desviaciones y las magnitudes de exceso fueron ajustadas a una ecuación polinómica del tipo Redlich- Kister en función de la concentración a la temperatura de trabajo. Tanto el volumen molar de exceso ( $V^E$ ) como muestran valores positivos en todo el rango de concentración. Los valores de la desviación de la velocidad del sonido ( $\Delta u$ ) de las mezclas como muestran valores positivos a altas temperaturas, negativos a bajas temperaturas y una variación sigmoideal a temperaturas intermedias. Los signos de las desviaciones de la velocidad del sonido y del volumen de exceso están en concordancia con la bibliografía. Volúmenes de exceso positivos son compatibles con la suposición del predominio de fuerzas dispersivas y/o efectos geométricos que permiten la acomodación de moléculas, resultando una estructura líquida menos densa



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SIMULACION DE UN PROCESO EXTRACTIVO DISCONTINUO

Cancian, Joaquin.

[joacancian@gmail.com](mailto:joacancian@gmail.com)

#### INTRODUCCIÓN

La idea principal es a partir de datos de simulación continua obtenidos del simulador, ir obteniendo información dependiente del tiempo, ir “tomando fotos” del proceso. Se considera una única etapa de equilibrio entre el solvente y el soluto.

Si se comienza con una caudal de alimentación (soluto) de 100 Kg/h. Se puede suponer que en 1 hora la carga es de 100 Kg. Luego como la carga de sólidos es siempre constante, una vez transcurridas 2 horas, el caudal de alimentación continua será de 200 Kg/hs, tal que haya 100 kg en 2 hs. Y así sucesivamente hasta obtener los valores necesarios.

Para realizar la simulación se tuvo en cuenta diferentes variables tales como: temperatura de extracción, tiempo de extracción y carga de materia prima.

A fines prácticos se tomó como carga 1 kg, en concordancia al tamaño del equipo disponible. Se simula la lixiviación de Schinus molle, teniendo en cuenta las principales especies, según “Evaluación del Poder Antioxidante de Fracciones de Aceite Esencial Crudo de Schinus molle L. obtenidas por Destilación al Vacío” (Guala, Elder, Perez, & Chiesa, 2009).

Posteriormente con los compuestos disponibles en el simulador se propusieron diferentes posibles combinaciones con el objetivo de encontrar la mejor combinación de tiempo y temperatura.

Tales combinaciones contienen tiempos que varían cada media hora desde cero hasta dos horas y temperaturas que pueden ser 25, 30, 50 y 80 °C

#### RESULTADOS

Temperaturas	Tiempos (Hs)	Compuestos					
		(TERPINOLENE)	(H2O)	(B-PINENE)	(G-TERPINE)	(D-LIMONENE)	(A-PINENE)
25 °C	0	9,09E-02	0,629823845	9,26E-02	3,84E-02	6,48E-02	8,34E-02
	0,5	0,598469648	6,51E-03	0,13589067	0,04167762	9,52E-02	0,12229322
	1	0,49971992	7,79E-03	0,17467121	3,83E-02	0,122394412	0,15718259
	1,5	0,413393409	9,13E-03	0,20920252	0,033674613	0,146569195	0,18929132
	2	0,345615055	1,04E-02	0,23642046	2,93E-02	0,165610738	0,21772583
30 °C	0	9,09E-02	0,629823845	9,26E-02	3,84E-02	6,48E-02	8,34E-02
	0,5	0,591632603	7,05E-03	0,13840912	4,14E-02	9,69E-02	0,12455583
	1	0,487861129	8,53E-03	0,17563622	3,79E-02	0,12573627	0,16155709
	1,5	0,398008461	1,00E-02	0,2151341	3,26E-02	0,150689797	0,19357704
	2	0,33063535	1,14E-02	0,24225724	2,80E-02	0,169713161	0,21796979
50 °C	0	9,09E-02	0,629823845	9,26E-02	3,84E-02	6,48E-02	8,34E-02
	0,5	0,561464198	9,60E-03	0,14954148	4,01E-02	0,104724048	0,13466989
	1	0,432028977	1,20E-02	0,19946592	3,41E-02	0,139722794	0,17947162
	1,5	0,341304195	1,43E-02	2,37E-01	2,81E-02	1,66E-01	0,21323396
	2	0,276838739	1,61E-02	0,26287867	2,34E-02	0,18423948	0,23648051
80 °C	0	9,09E-02	0,629823845	9,26E-02	3,84E-02	6,48E-02	8,34E-02
	0,5	0,508239377	1,46E-02	0,16983709	3,72E-02	0,118202884	0,15191232
	1	0,360748315	0,018830214	2,28E-01	2,86E-02	1,60E-01	0,20474464
	1,5	0,270013389	2,22E-02	2,64E-01	2,21E-02	0,184875261	2,37E-01
	2	0,213833574	2,48E-02	0,28588221	1,78E-02	0,20057508	0,25709692

#### CONCLUSIÓN

Se puede apreciar los rendimientos de la extracción se ven fuertemente influenciados por el tiempo y la temperatura de trabajo. La concentración final obtenida de algunas especies se favorece a tiempos y temperaturas bajas, mientras que otras son favorecidas a tiempos y temperaturas altas.

Por lo tanto, se concluye que el tiempo óptimo de trabajo sería entre 1 y 1,5 horas. En cuanto a la temperatura, esta debería estar entre 30 y 50 grados centígrados para obtener un rendimiento óptimo.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SOLUBILIDAD DE MELOXICAM EN MEZCLA DE PROPILENGLICOL-ETANOL: ALGUNOS ASPECTOS TERMODINAMICOS

Castro Tatiana, Almandoz M. Cristina

Departamento de Química, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, 5700, Argentina  
Email: tcastro@unsl.edu.ar

**Introducción:** El meloxicam (MLX) es un fármaco inhibidor de la ciclooxigenasa del grupo de los antiinflamatorios no esteroideos, derivado del oxicam. Es indicado para el tratamiento de osteoartritis, también es usado como analgésico. Su solubilidad en agua es muy baja ( $1,8 \cdot 10^{-5} \text{M}$  a 293K), por lo que el estudio del uso de distintos solventes o mezclas de ellos y en condiciones tales como temperatura, adición de surfactantes, formación de complejos, entre otros, tendientes a aumentar la solubilidad, es vital. El objetivo del presente trabajo es analizar la solubilidad de MLX ( $S_{\text{MLX}}$ ) en mezclas de etanol (EtOH) y propilenglicol (PG) en el rango de 288 a 308K y calcular además las propiedades termodinámicas involucradas en la solubilización. Los sistemas se prepararon por pesada conteniendo MLX en exceso y las mezclas de solventes (EtOH y PG) y termostataron durante 72 h en un agitador (SI Lab Companion 300R) a cada una de las cinco temperaturas ensayadas. Se determinó la concentración de MLX en cada una de las soluciones, mediante espectrofotometría UV-visible, usando metanol como solvente de dilución ( $\epsilon = 18571 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

**Resultados y Conclusiones:** Los resultados de las experiencias muestran que la  $S_{\text{MLX}}$  aumenta con el incremento de la temperatura en cualquier proporción de la mezcla de solventes y es máxima ( $9,6 \cdot 10^{-4} \text{M}$  a 308K) cuando la concentración de EtOH ( $X_{\text{EtOH}}$ ) está en el rango de 0,2-0,6. Se calculó la solubilidad teórica a partir de los datos obtenidos del análisis de MLX usando DSC (Analizador térmico SDT Q600, TA Instruments) ( $T_{\text{fus}} = 529,4 \text{K}$  y  $\Delta H_{\text{fus}} = 89,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y a partir de ella se obtuvieron los coeficientes de actividad ( $\gamma_{\text{MLX}}$ ) para esta mezcla y a las temperaturas ensayadas. Los  $\gamma_{\text{MLX}}$  resultaron en el rango de 3 a 11 siendo mayores a mayores  $X_{\text{PG}}$  pero disminuyen a mayor temperatura. Éstos, utilizando las ecuaciones conocidas (1), permiten sugerir que las interacciones solvente-solvente son superiores a las soluto-solvente. Las propiedades termodinámicas involucradas en el proceso de disolución se determinaron con la ecuación de Van't Hoff modificada graficando  $\ln X_{\text{MLX}}$  en función de la diferencia de la recíproca de la temperatura y la temperatura armónica. En todas las mezclas se observa que la  $\Delta G$  es positiva, el proceso es endotérmico, en tanto que los  $\Delta S$  son muy inferiores a los anteriores y se observan algunos valores negativos. En todos los casos, es evidente que la contribución entálpica al valor positivo de energía libre es mayor (>85% en promedio) que la entrópica.

#### Referencias

- 1) Kristl A., Vesnaver G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, 91, 995–998.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NUEVO METODO PARA LA EVALUACION DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD IONICO MEDIO DE ELECTROLITOS EN SOLUCIONES TERNARIAS A PARTIR DE LA DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE OSMOTICO CON LA COMPOSICION

Chialvo Abel C., Gennero María R. y Passamonti, Francisco

Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL-CONICET-UNL), Facultad de Ing. Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, (3000) Santa Fe  
achialvo@fiq.unl.edu.ar

**Introducción:** El procedimiento para evaluar el coeficiente de actividad iónico medio ( $\gamma_{\pm}^{o(m)}$ ,  $i:2,3$ ) a partir de la dependencia experimental del coeficiente osmótico ( $\phi^{\text{exp}}$ ) en soluciones ternarias de electrolitos fue originalmente desarrollada por McKay-Perring [1] a partir de la relación  $v_2 \partial \ln a_{\pm 2}^{o(m)} / \partial \ln m_3 = v_3 \partial \ln a_{\pm 3}^{o(m)} / \partial \ln m_2$ . Si bien se plantearon algunas variantes a la misma, resultó poco atractiva su implementación y actualmente la evaluación de los  $\gamma_{\pm}^{o(m)}(m_2, m_3)$  se realiza mediante la ecuación de Pitzer, obteniendo sus parámetros de la correlación de la dependencia  $\phi^{\text{exp}}(m_2, m_3)$ .

**Resultados y conclusiones:** A partir de la solución rigurosa de la ecuación de Gibbs-Dühem para sistemas policomponentes [2] y resultados previos [3,4], se desarrolló una forma alternativa para evaluar el coeficiente de actividad iónico medio de ambos componentes ( $i,k$ ) mediante la siguiente expresión,

$$\ln \gamma_{\pm}^{o(m)}(m, x_i) = -\frac{3}{\sqrt{2}} A^\phi \alpha_i (\alpha_i x_i + \alpha_k x_k)^{1/2} m^{1/2} + \sum_{j=3}^{n_i} \left( \frac{j+4}{j} \right) C_j^{o(i)} (x_i m)^{j/4} + \sum_{j=3}^r \left\{ x_i x_k B_j^{(i)} \left( \frac{8-(8-j)x_i}{j} \right) + x_k^2 B_j^{(k)} \left( \frac{4-(8-j)x_i}{j} \right) \right\} m^{j/4}$$

Los coeficientes  $C_j^{o(i)}$  y  $B_j^{(i)}$  se obtienen a partir de la correlación de la dependencia experimental del coeficiente osmótico de los sistemas binarios [4] y del efecto de mezcla en la solución ternaria.

Su aplicabilidad fue verificada evaluando los coeficientes de actividad de ambos componentes en la solución H<sub>2</sub>O(1) - NaCl(2) - MgCl<sub>2</sub>(3) a 25 °C.

#### Referencias:

- 1) McKay, H.A.C., Perring, J.K., *Trans. Faraday Soc.*, **1953**, 49, 163-165.
- 2) Canagaratna, S.G., Maheswaran, M., *J. Chem. Eng. Data*, **2011**, 56, 2761-2769.
- 3) Gennero de Chialvo, M.R., Chialvo, A.C., *J. Sol. Chem.*, **2019**, 48, 395-411.
- 4) Passamonti, F.J., Gennero de Chialvo, M.R., Chialvo, A.C., *J. Sol. Chem.*, **2020**, 49, 695-714.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESCRIPCIÓN DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES FLUIDAS DE SISTEMAS AGUA + N-ALCANO

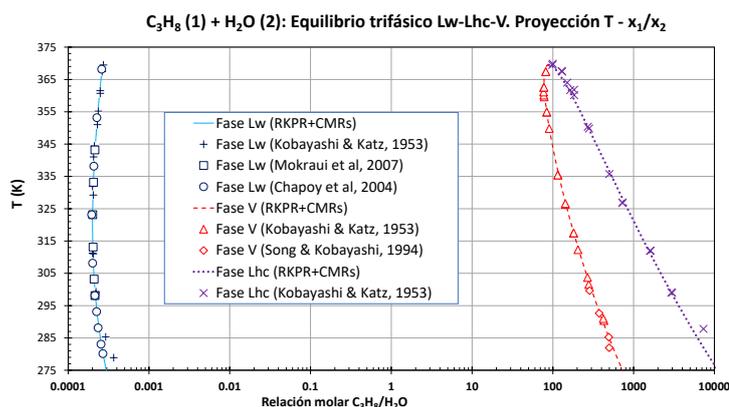
Escobar García David J., Rodríguez-Reartes S. Belén, Díaz M. S., Zabaloy Marcelo S.  
Dpto. de Ing. Química UNS - PLAPIQUI (UNS-CONICET)  
Camino La Carrindanga, Km 7, (8000) Bahía Blanca, Argentina - [mzabaloy@plapiqui.edu.ar](mailto:mzabaloy@plapiqui.edu.ar)

#### Introducción

La descripción, a través de modelos, del equilibrio entre fases fluidas de sistemas agua + n-alcano en rangos suficientemente amplios de condiciones, es difícil debido a la gran asimetría del sistema (muy bajas solubilidades mutuas). Se ha recurrido para ello a ecuaciones de estado (EDEs) cúbicas en el volumen molar ( $v$ ) (EDEs de la familia de van der Waals), acopladas a reglas de mezclado flexibles, aunque inconsistentes<sup>1,2</sup>. Utilizar EDEs que no son cúbicas en  $v$  no es deseable debido a otras potenciales inconsistencias, como la multiplicidad de loops de Maxwell a una dada temperatura<sup>3</sup>. El propósito del presente trabajo es capturar el comportamiento experimental de estos sistemas binarios sin abandonar la simplicidad relativa de las EDEs cúbicas en  $v$ . Para ello se propone recurrir a reglas de mezclado cúbicas (RMCs=CMRs) con respecto a la fracción molar<sup>4</sup>, las cuales son consistentes<sup>2</sup> y suficientemente flexibles como para capturar el comportamiento de sistemas altamente asimétricos<sup>4</sup>.

#### Resultados y Conclusiones

La EDE cúbica seleccionada es la RK-PR<sup>4</sup>. Se utilizaron RMCs tanto para el parámetro atractivo como para el repulsivo. En el primer caso se permitió que los parámetros de interacción dependan de la temperatura. El ajuste se realizó con base en el criterio de iso-fugacidad. La Fig. 1 ilustra los resultados obtenidos. El sistema es propano + agua,



el cual presenta azeotropía heterogénea. Se concluye que una EDE cúbica en  $v$ , como la RK-PR, es capaz de representar muy bien el comportamiento de fases fluidas de sistemas agua + n-alcano, si se la combina con RMCs.

**Figura 1.** Sistema: propano(1) + agua(2). Equilibrio líquido-líquido-vapor. Proyección: temperatura-composición. Lw=fase líquida acuosa. V=fase vapor. Lhc: fase líquida orgánica. Marcadores: datos experimentales. Líneas de puntos (...), guiones (---), o sólida (-): modelo RK-PR+RMCs

#### Referencias

- 1) A. Chapoy et al., *Fluid Phase Equilibria*, 226, 2004, 213-220
- 2) M.S. Zabaloy, J.H. Vera, *Fluid Phase Equilibria*, 119, 1-2, 1996, 27-49
- 3) R. Span, *Multiparameter Equations of State*. Springer. Berlín, 2000
- 4) Cismondi M. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 6232-6250



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ECUACIONES DE ESTADO DE FLUIDOS ORGÁNICOS EN LA TRANSICIÓN LÍQUIDO-VAPOR PARA EL USO EN CICLOS RANKINE DE APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO EN PROCESOS TÉRMICOS RESIDUALES

Grondona M. I. P., Boschetti C. E. y Gandolfo F. H.

Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. Universidad Nacional de Rosario.  
Suipacha 531 (2000) Rosario – Argentina  
[fgandolf@fbioyf.unr.edu.ar](mailto:fgandolf@fbioyf.unr.edu.ar)

**Introducción:** En la actualidad se están destinando muchos esfuerzos en el uso de energías renovables, tales como la energía solar, eólica, biomasa y calor geotermal, así como el calor de desecho en plantas industriales, para la producción de electricidad. En línea con lo anterior, es posible la generación de energía de baja potencia a partir de utilizar un ciclo orgánico Rankine (ORC) para la conversión de calor en electricidad, donde los focos térmicos son fuentes de bajas a medianas temperaturas (entre 100 °C y 350 °C). El proceso ORC utiliza fluidos orgánicos en vez de agua, para aprovechar las propiedades térmicas más adecuadas de este tipo de fluidos, tales como una temperatura de vaporización más baja, además de la más conveniente relación de volumen del fluido de trabajo en la entrada y la salida de la turbina. Esto permite el uso de turbinas más simples y menos costosas. El proceso ORC debe contemplar un buen aprovechamiento de la fuente de calor disponible, además de cumplir los criterios de seguridad, y permitir un bajo costo para la planta de energía. En este trabajo analizamos tres ecuaciones de estado sencillas que permitan describir el comportamiento experimental de fluidos orgánicos para su utilización en ciclos ORC mediante ajustes de datos que se encuentran en bibliografía, para caracterizar dichos fluidos y construir sus diagramas presión-volumen ( $p-v$ ) y temperatura-entropía ( $T-S$ ).

**Resultados y conclusiones:** Nuestro punto de partida corresponde a la ecuación de van der Waals (vdW), que utilizamos para entender los supuestos en los modelos usuales en la termodinámica aplicada. Mediante una técnica de parametrización propuesta por Lekner encontramos una manera de obtener la diferencia de entropías entre la fase vapor y la fase líquida y logramos, para este modelo, la construcción del diagrama  $T-S$  correspondiente. Evaluamos además las correcciones para vdW propuestas en las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong (SRK) y de Peng-Robinson (PR), y su correlación analítica en el comportamiento  $T-S$  buscado, incorporando además el factor acéntrico, que contempla el apartamiento de la esfericidad de las moléculas del fluido respecto del modelo de partida.

Seleccionando como fluidos de trabajo: etano, propano, n-butano y n-pentano, comparamos el ajuste de las ecuaciones de estado para cada uno de ellos, concluyendo que para un mismo volumen molar, las ecuaciones SRK y PR se diferencian apreciablemente de vdW. Además observamos que, a medida que aumenta el tamaño molecular, las desviaciones se acentúan para los modelos SRK y PR en las regiones de volúmenes molares correspondientes al estado líquido, mientras que para volúmenes molares ubicados en la zona del estado vapor, los modelos mencionados no presentan mayores diferencias.

#### Referencias:

- 1) Lekner J. *Am. J. Phys.*, **1982**, 50, (2).
- 2) Johnston D. C. *arXiv* **2014**. 1402.1205, 1-41.
- 3) Peng D., Robinson D. B. *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **1976**, 15, (1).
- 4) Soave, G. *Chem. Eng. Sci.* **1972** 27, 1197-1203.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Estudio termodinámico de los sistemas $\text{LiCoO}_2\text{-C}$ y $\text{LiCoO}_2\text{-C-CaCl}_2$ para evaluar la recuperación de Li y Co a partir de LIBs agotadas

González Peña, Yarivith C<sup>1,2</sup> Barrios Torres, Oriana C.<sup>1,2</sup> Barbosa, Lucia<sup>1,2</sup> y González, Jorge A.<sup>1,2,3</sup>.

1. Inst. de Inv. en Tec. Qca, INTEQUI-CONICET, Alte Brown 1455 (5700) San Luis
2. Fac. de Qca. Bioqca. y Fcia. Universidad Nacional de San Luis
3. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo  
yarithgon11@gmail.com

#### Introducción

El uso abundante de baterías ion litio (LIBs) en una amplia variedad de dispositivos y vehículos eléctricos, generará un gran número de baterías agotadas, que contienen, entre otros, metales valiosos tales como Li y Co presentes en la estructura del óxido  $\text{LiCoO}_2$ . En el presente trabajo se determinó la factibilidad termodinámica de los sistemas de reacción  $\text{LiCoO}_2\text{-C}$  y  $\text{LiCoO}_2\text{-C-CaCl}_2$ , a fin de evaluar la recuperación de Li y Co. Se calcularon las composiciones de equilibrio utilizando el método de minimización de energía libre mediante el software HSC entre 25 y 1000 °C.

#### Resultados

La composición de equilibrio del sistema  $\text{LiCoO}_2\text{-C}$  se muestra en la Fig. 1. Se puede observar que la formación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es factible en todo el rango de temperatura estudiado. También está favorecida la formación de  $\text{CoO}$  y su posterior reducción a Co metálico a partir de 200 °C. El C evoluciona a  $\text{CO}_2(\text{g})$  y a temperaturas superiores a 600 °C se encuentra en equilibrio con  $\text{CO}(\text{g})$ . Se observó experimentalmente que la reacción tiene lugar a partir de 400°C. La composición de equilibrio del sistema  $\text{LiCoO}_2\text{-C-CaCl}_2$  se muestra en la Fig. 2. Se puede observar que el sistema reacciona favorablemente generándose  $\text{LiCl}$  y por encima de 300°C esta favorecida la reducción del Co. Se observó experimentalmente que la reacción tiene lugar a partir de 500°C, actualmente se sigue estudiando este sistema.

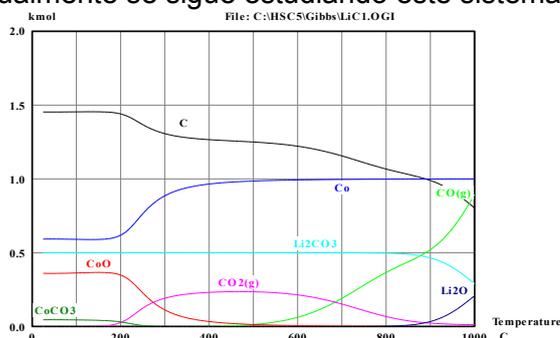


Fig. 1

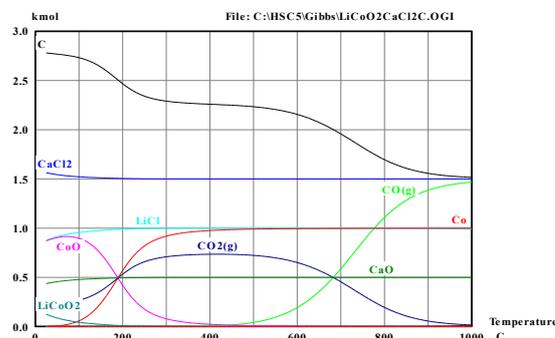


Fig. 2

#### Conclusiones

Los cálculos termodinámicos de los sistemas reaccionantes muestran la factibilidad de extraer litio y cobalto en todo el rango de temperatura estudiado. Se observaron discrepancias con los resultados experimentales en cuanto a la temperatura de generación de los diferentes productos.

#### Referencias

- 1) Outokumpu Research, *HSC Chemistry for windows version 5.1*, 1994.
- 2) Barbosa L., González J., Ruiz, M., *Thermochim. Acta*, 605, 2015, 63-67.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACIÓN TERMODINÁMICA Y ACÚSTICA DE MEZCLAS BINARIAS DE LACTATO DE ETILO + PROPIONITRILLO

Jorge Álvarez Juliá<sup>1</sup>, Carmen Raquel Barrero<sup>2</sup>, Adriana Elena Sarkozy<sup>2</sup>, Facundo Nahuel García<sup>2</sup>, Carlos Miguel Marschoff<sup>3</sup> y María del Carmen Grande<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Matemática, <sup>2</sup>Departamento de Química, <sup>3</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Avenida Paseo Colón 850, 1063, Buenos Aires, Argentina. E-mail: [mgrande@fi.uba.ar](mailto:mgrande@fi.uba.ar)

#### Introducción

En los últimos años, las mediciones de las propiedades termodinámicas, acústicas y de transporte se utilizan para comprender la naturaleza de los sistemas moleculares y el comportamiento físico-químico.

Este trabajo presenta las determinaciones experimentales de la densidad y de la velocidad del sonido sobre el rango completo de composiciones de la mezcla binaria lactato de etilo (EL) + propionitrilo (PN) a diferentes temperaturas entre 283.15 K y 323.15 K. Este estudio es una continuación del anterior [1] que analiza los resultados obtenidos de propiedades termodinámicas y acústicas de mezclas binarias de líquidos. Las mediciones de densidad se realizaron en una celda de tubo vibrante, con un error experimental menor que  $5 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . La exactitud en las mediciones de la velocidad de sonido fue de  $\pm 0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Se termostataron las muestras a  $\pm 0.01 \text{ K}$ .

#### Resultados y Conclusiones

Con los datos experimentales fue posible obtener la compresibilidad isentrópica:

$$\kappa_s = V_M^{-1} (\delta V_M / \delta P)_{s,x} \quad (1)$$

a partir de la ecuación de Laplace:

$$\kappa_s = u^{-2} \rho^{-1} \quad (2)$$

siendo  $\kappa_s$  la compresibilidad isentrópica de la mezcla ( $\text{TPa}^{-1}$ ),  $V_M$  el volumen molar de mezcla ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $P$  la presión (Pa),  $u$  el valor experimental de la velocidad del sonido ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) y  $\rho$  la densidad experimental ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Se calcularon las desviaciones de la compresibilidad isentrópica:

$$\Delta \kappa_s = \kappa_s - \sum x_i \kappa_{s,i} \quad (3)$$

siendo  $x_i$  la fracción molar del componente  $i$  y  $\kappa_{s,i}$  su compresibilidad isentrópica.

Se observa que la compresibilidad isentrópica presenta un mínimo, en  $x_{\text{EL}} = 0.0578$  es decir, a bajo contenido de PN a todas las temperaturas bajo estudio.

Se explican los resultados en términos de factores como, la diferencia de tamaño de las moléculas de los componentes y las interacciones dipolo-dipolo.

#### Referencias

1) Grande, M.C., Alvarez Juliá, J., Barrero, C.R. y Marschoff, C.M., *Physics and Chemistry of Liquids*, **2019**, 57 (2), 151–162.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE LA ESTIMACION DE LOS PARÁMETROS DE MODELOS TERMODINAMICOS EN LA PREDICCIÓN DE AZEÓTROPOS HOMOGÉNEOS.

Maira Alejandra Maquirriain, Martín Sebastián Gross.

Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2654, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina. mgross@fiq.unl.edu.ar

#### Introducción.

Para el diseño de equipos tales como condensadores o columnas de destilación es necesario contar con correlaciones termodinámicas que describan el equilibrio líquido-vapor. El uso de los modelos termodinámicos normalmente genera un grado de incertidumbre, siendo este mayor cuanto más alejado de la idealidad se encuentra el sistema con el cual se trabaja. Las metodologías actuales para el diseño o simulación de diferentes equipos involucran el manejo de diferentes softwares comerciales, por lo que en este trabajo se muestra en primer lugar distintas alternativas para estimar los parámetros termodinámicos para modelar el equilibrio y luego su efecto sobre los cálculos en los equipos.

#### Resultados.

Los datos experimentales de equilibrio líquido vapor se han tomado de la base de datos disponibles en Dortmund Data Bank ([www.ddbst.com](http://www.ddbst.com)). Se escogió el sistema binario etanol-agua, y como sistema ternario al compuesto por hexano-etanol-agua. El sistema etanol-agua forma un azeótropo homogéneo. El sistema ternario hexano-etanol-agua forma un azeótropo heterogéneo, al igual que el sistema binario hexano-agua. Para la obtención de los parámetros se consideraron modelos de actividad para la fase líquida. Los coeficientes de actividad se calcularon con las ecuaciones de Wilson, NRTL y UNIQUAC. Las parametrizaciones se hicieron utilizando diferentes conjuntos de datos de equilibrio; fijando diferentes funciones objetivo: temperatura de burbuja, composición de la fase líquida, y de manera simultánea la composición de la fase vapor y temperatura de burbuja. Estas diferentes parametrizaciones fueron evaluadas comparando cálculos de zonas de datos de equilibrio calculando los errores de las temperaturas de burbuja y composición de la fase vapor.

#### Conclusiones.

En general el ajuste de los datos experimentales depende del modelo fisicoquímico elegido. Para la simulación de los datos de equilibrio, o columna de destilación es importante el valor de los parámetros del modelo, lo que depende de la elección de la función objetivo para obtenerlos. En la simulación de los procesos de destilación para sistemas multicomponentes con azeótropo es importante conocer las líneas de frontera, las que necesitan parámetros que describan muy bien la composición de los azeótropos. A medida que el sistema aumenta el número de componentes o de fases, los modelos termodinámicos predicen con mayor incertidumbre la temperatura y composición del azeótropo.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### TENSIÓN SUPERFICIAL DEL SISTEMA HEPTANO (1) + OCTANO (2) A DIFERENTES TEMPERATURAS

Carrizo Lorena, Riveaud Leonardo y Mariano Alejandra

Instituto de Investigación en Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería. IITCI. CONICET-UNCo. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400. (8300) Neuquén.  
alejandra.mariano@fain.uncoma.edu.ar

#### Introducción

La importancia que tiene el estado líquido desde el punto de vista químico es que la mayoría de los procesos químicos que ocurren en la naturaleza, en los organismos vivos o que se llevan a cabo en el laboratorio y en la industria tienen lugar en solución. Una mejor comprensión del comportamiento del estado líquido, facilita el desarrollo de nuevos modelos para la predicción de propiedades termodinámicas de sistemas binarios y multicomponente y permite mejorar los existentes. En lo que respecta a la tensión superficial, esta es una propiedad que revela información sobre la superficie, las interacciones y fuerzas intermoleculares en el líquido. En este caso, la investigación se centra en mezclas binarias formadas por heptano y octano.

#### Resultados y Conclusiones

La tensión superficial,  $\sigma$ , del sistema binario heptano (1) + octano (2) se midió en todo el rango de composición, a las temperaturas de 288,15, 298,15 y 308,15 K y a presión atmosférica. Las mezclas se prepararon por pesada y posteriormente se determinó la tensión superficial con un tensiómetro de gota LAUDA TVT2, termostatzado a las temperaturas de trabajo. A partir de los valores experimentales se calculó la desviación de la tensión superficial, que resultó positiva para todas las temperaturas y composiciones. Los valores positivos de la desviación de la tensión superficial indican que las interacciones moleculares en el seno del líquido son importantes.

Las propiedades medidas exhibieron una tendencia decreciente hacia un aumento en la temperatura del sistema, lo que corresponde al comportamiento habitual observado para los sistemas líquidos. La tensión superficial disminuye de forma no lineal al aumentar la concentración de heptano a temperatura constante, como se muestra en la Figura 1.

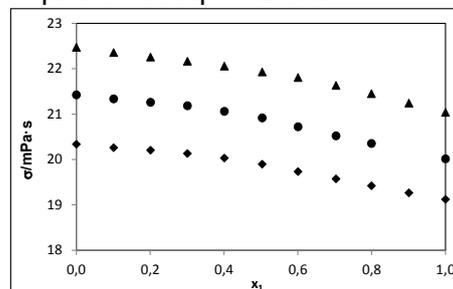


Figura 1.  $\sigma$  vs. T.  $\blacktriangle$  288,15 K;  $\bullet$  298,15 K y  $\blacklozenge$  308,15 K

Adicionalmente, a partir de los valores de tensión superficial se calculó la entropía de superficie por unidad área ( $S^S / J m^{-2} K^{-1}$ ) y la entalpía de superficie por unidad de área ( $H^S / J m^{-2}$ ) [1], obteniéndose valores de  $S^S$  y  $H^S$  que disminuyen con el aumento de la concentración de heptano.

#### Referencias

- 1) Tsierkezos N.G. y col., y col., *J. Chem. Thermodynamics*, **2006**, 38, 952-961.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ALGORITMOS DE CÁLCULO DE ENVOLVENTES DE FASES DE SISTEMAS REACTIVOS MULTICOMPONENTE

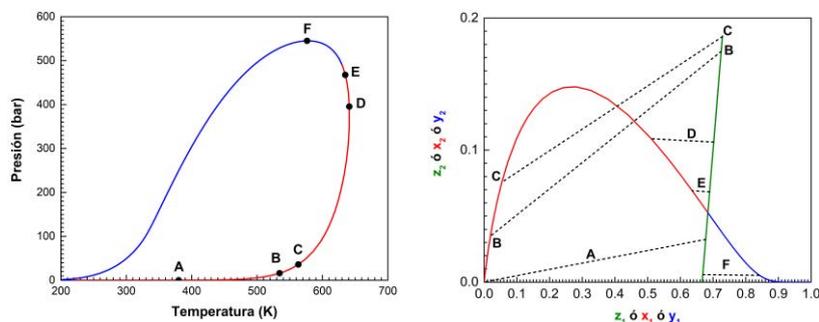
Matías J. Molina, Rodríguez-Reartes S. Belén, Zabaloy Marcelo S.  
Dpto. de Ing. Química UNS - PLAPIQUI (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina  
[mzabaloy@plapiqui.edu.ar](mailto:mzabaloy@plapiqui.edu.ar)

#### Introducción

Una envolvente de fases reactiva (EFR) es la frontera, en el plano presión-temperatura, que separa la región de homogeneidad de la de heterogeneidad, para un dado sistema multicomponente reactivo de composición global inicial especificada. En un punto de la EFR se satisfacen la igualdad de potenciales químicos, la condición de equilibrio químico para cada una de las reacciones químicas posibles, la conservación de la masa y la incipencia de una de las fases. El propósito del presente trabajo es el desarrollo de algoritmos para el cálculo de EFRs. Una vez obtenido un punto convergido de la EFR, se aplica un método de continuación numérica capaz de obtener un altamente no lineal set continuo de soluciones del sistema de ecuaciones apropiado, el cual corresponde a un punto de saturación reactivo (p.ej., punto de burbuja, punto de rocío, etc).

#### Resultados y Conclusiones

La Fig. 1 muestra una EFR, computada para un dado sistema ternario reactivo, de una dada composición global inicial. El modelo utilizado es la ecuación de estado (EDE) SRK<sup>1</sup> con reglas cuadráticas de mezclado (RsQM) y valores de parámetros obtenidos de la ref<sup>2</sup>. Las propiedades estándar a 298 K y las capacidades caloríficas en estado gas ideal provienen de la ref<sup>3</sup>. Se observa variación de la composición global (fracciones molares globales de los componentes) a lo largo de la EFR (Fig. 1, Der.: recta verde). La línea verde se reduciría a un punto si la envolvente de fases fuera la de un sistema no reactivo, para el cual la fase mayoritaria tendría fracciones molares de los componentes constantes. Se observa también en la Fig. 1 un elevado grado de no linealidad, con el que los algoritmos de cálculo lidiaron satisfactoriamente.



**Fig. 1.** EFR computada. Sist. reactivo: CO<sub>2</sub> (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3). Composic. molar global inicial  $z_{1,0} = 0.75$ ,  $z_{2,0} = 0.25$  y  $z_{3,0} = 0.00$ . **Izq.:** Proyección P vs. T. **Rojo:** pto. de rocío (PsR). **Azul:** pto. de burbuja (PsB). **Der.:** Proyección fracc. molar del comp. 2 vs. fracc. molar del comp. 1. **Verde:** composición molar global (fase mayoritaria). **Rojo:** líquido incipiente ( $L_{incp}$ ) en PsR. **Azul:** vapor incipiente ( $V_{incp}$ ) en PsB. ----- tie lines.  $z_i$ ,  $x_i$  ó  $y_i$ : fracc. molar del comp.  $i$  global, en  $L_{incp}$  ó en  $V_{incp}$  respectivamente.

#### Referencias

- <sup>1</sup>G. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 6, 1197–1203, 1972.
- <sup>2</sup>L. Gharnati, N. E. Musko, A. D. Jensen, G. M. Kontogeorgis, J. D. Grunwaldt, *J. Supercrit. Fluids*, 82, 106–115, 2013.
- <sup>3</sup>DIPPR 801 Database. Evaluated Process Design Data. Public Release in, American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Property Data, BYU-DIPPR, Thermophysical Properties Laboratory: Provo, UT, 2003.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CÓMPUTO DE CURVAS DE EQUILIBRIO FLUIDO TRIFÁSICO PARA SISTEMAS REACTIVOS MULTICOMPONENTE

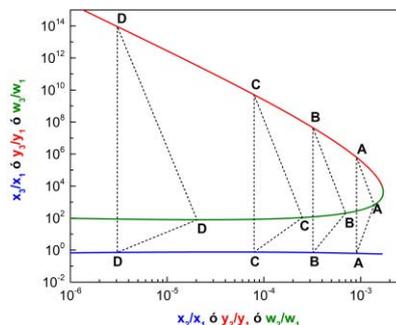
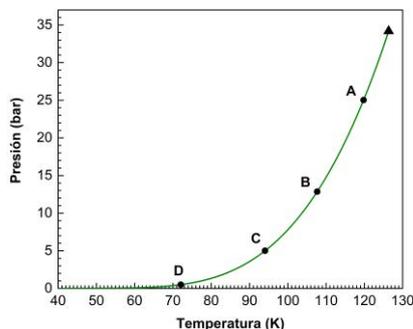
Matías J. Molina, Rodríguez-Reartes S. Belén, Zabaloy Marcelo S.  
Dpto. de Ing. Química UNS - PLAPIQUI (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina  
[mzabaloy@plapiqui.edu.ar](mailto:mzabaloy@plapiqui.edu.ar)

#### Introducción

Un equilibrio trifásico reactivo (ETR) es una situación en que se tienen tres fases en equilibrio, para un sistema constituido por componentes que pueden participar de una o más reacciones químicas (RQs). Es posible que el número de RQs y el número de componentes en el sistema impliquen un único grado de libertad para el ETR. En tal caso, un set continuo de ETRs corresponderá a una curva (o hipercurva) trifásica reactiva (CTR). La relación entre temperatura, presión, y composiciones y densidades de fases, en un ETR, debe satisfacer la igualdad de potenciales químicos y la condición de equilibrio químico para cada una de las RQs posibles. Tal relación es independiente de variables como la composición global inicial o las cantidades relativas de las fases. El objetivo de este trabajo es el desarrollo de algoritmos de cómputo de CTRs. Una vez calculado un punto de tales curvas, se aplica un método de continuación numérica capaz de manejar la elevada no linealidad de las mismas.

#### Resultados y Conclusiones

La Fig. 1 muestra dos proyecciones diferentes de una CTR, calculada para el sistema reactivo  $i\text{-C}_4(1) + n\text{-C}_4(2) + \text{N}_2(3)$ , sujeto a la reacción de isomerización entre  $i\text{-C}_4$  y  $n\text{-C}_4$ . Si el sistema no fuera reactivo, se tendría una superficie trifásica en lugar de una curva. El modelo utilizado es la ecuación de estado (EDE) SRK<sup>1</sup> con reglas cuadráticas de mezclado (RsQM) y parámetros de interacción nulos. Las capacidades caloríficas en estado gas ideal y las propiedades estándar a 298 K fueron tomadas de la ref<sup>2</sup>. Se verificó que los algoritmos desarrollados son robustos y requieren una intervención mínima por parte del usuario en el cálculo de CTR completas.



**Fig. 1:** Curva trifásica reactiva (CTR) calculada. Sist. reactivo ternario: isobutano(1) + n-butano(2) +  $\text{N}_2(3)$ . Reacción: isobutano(1)  $\leftrightarrow$  n-butano(2).  $\text{N}_2(3)$  es un inerte. **l.zq.:** Proyección P vs. T. **▲:** Punto crítico terminal reactivo. **Der.:** Proyección razón {fracc. molar comp. 3/fracc. molar comp. 1} vs. razón {fracc. molar comp. 2/fracc. molar comp. 1}. **Rojo:** fase vapor (V). **Verde:** líquido 2 (L2). **Azul:** líquido 1 (L1). ----- tie lines.  $y_i$ ,  $w_i$  ó  $x_i$ : fracc. molar del comp.  $i$  en V, L2 ó L1 respectivamente.

#### Referencias

<sup>1</sup>G. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 6, 1197–1203, 1972.

<sup>2</sup> DIPPR 801 Database. Evaluated Process Design Data. Public Release in, American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Property Data, BYU-DIPPR, Thermophysical Properties Laboratory: Provo, UT, 2003.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MODELADO DEL ACOPLAMIENTO MAGNETICO DE PELICULAS DELGADAS FUERTEMENTE ANISOTROPICAS

Paqliaro Paula Silvina.<sup>1</sup>, Bab Marisa Alejandra<sup>1</sup> y Saracco Gustavo Pablo<sup>2</sup>.

INIFTA, UNLP, CCT La Plata-CONICET, c.c. 16, Suc. 4, (1900) La Plata, Argentina  
mbab@inifta.unlp.edu.ar

**Introducción:** Es este trabajo se estudió, usando simulaciones Monte Carlo, los estados de equilibrio de una película magnética bicapa caracterizada por una fuerte anisotropía perpendicular a su plano. Esta puede ser modelada implementando el modelo de Ising con interacciones dipolares en dos redes discretas superpuestas y concéntricas. La energía del sistema se puede descomponer en términos de la energía de cada subred o capa, y de la energía interacción entre las capas. El primero, incluye el término de intercambio cuyas constantes son diferentes para cada capa, y el término de largo alcance dipolar que decae con el cubo de la distancia entre sitios, con la misma constante dipolar. Debido al carácter bidimensional, el campo disperso es considerado nulo y la energía de interacción entre capas solo incluye el término de intercambio con constante  $J_3$  [1]. En películas ultradelgadas, formadas de capas ferromagnéticas, la constante de intercambio  $J_3$  oscila entre valores positivos (interacción ferromagnética) y negativos (antiferromagnética) dependiendo de la distancia entre estas, es decir del espesor de la capa no-magnética que las separa. En este trabajo este comportamiento se modela variando la intensidad de  $J_3$  y su signo. La evolución dinámica hacia los estados de equilibrio a cada  $T$  se realiza mediante el algoritmo metrópolis. Para considerar adecuadamente los efectos de tamaño finito, debido al corte en el alcance de las interacciones dipolares, se implementaron condiciones de contorno periódicas mediante sumas de réplicas del sistema de acuerdo con criterio de Ewald [2].

**Resultados:** se obtuvieron las estructuras de dominios magnéticos de equilibrio a cada temperatura. Para valores moderados de  $J_3$ , y a bajas temperaturas presentan dominios tipo bandas alternadas, cuyo ancho se corresponde con el estado fundamental de la capa de mayor constante de intercambio. Estas se superponen ferro o antiferromagnéticamente dependiendo del signo de  $J_3$ . A temperaturas altas, las bandas se desordenan presentando una transición con ruptura del orden orientacional, como en el caso de las películas monocapa [3,4].

**Conclusiones:** Los resultados indican un fuerte acoplamiento entre las capas y la existencia de transiciones de fase que serán caracterizadas en términos de su relación con las observadas en las películas monocapa.

#### Referencias bibliográficas

- 1 J. M. D. Coey, "Magnetism and Magnetic Materials", Cambridge University Press (2009).
- 2 P. Ewald, *Ana. Phys.* 369 (3), 253 (1921).
- 3 M. A. Bab, C. M. Horowitz, M. L. Rubio Puzzo, y G. P. Saracco, *Phys. Rev. E*, 94,42104 (2016);
- 4 C. M. Horowitz, M. A. Bab, M. Mazzini, M. L. Rubio Puzzo, y G. P. Saracco, *Phys. Rev. E*, 92, 042127 (2015).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TEÓRICO COMPOSICIONAL SOBRE EL COMPORTAMIENTO TOPOLÓGICO DE ENVOLVENTES DE FASE: SISTEMAS FLUIDOS REPRESENTATIVOS DE FLUIDOS DE RESERVORIO

Gerardo O. Pisoni; Martín Cismondi

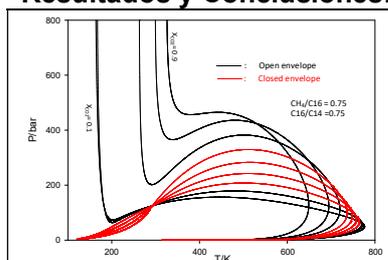
Dpto. de Química Indust. Y Aplic. UNC - IPQA (UNC-CONICET), Córdoba, Argentina

[pisoni.gerardo@gmail.com](mailto:pisoni.gerardo@gmail.com)

#### Introducción

Una eficiente producción de petróleo y gas requiere un conocimiento avanzado sobre los estados de equilibrio en que el fluido de reservorio se encontrará en distintas condiciones de presión y temperatura, desde la roca reservorio, pasando por el pozo y hasta llegar al separador en superficie y/u otras instalaciones. En particular, es importante conocer el número de fases presentes y como estas podrían evolucionar en cada una de las etapas antes mencionadas. Las propiedades físicas que determinan el número de fases presentes en un fluido de reservorio son la temperatura, la presión y la composición del fluido. Una forma de estudiar y analizar el comportamiento de equilibrio de un fluido multicomponente, tal y como lo son los fluidos de reservorio, es a través de las llamadas “Envoltentes de Fase” o “Isopletras”. Una Isopletra es un diagrama de equilibrio a composición constante, en el que se puede determinar el número de fases presentes en función de la presión y la temperatura. Sin embargo, la topología de una Isopletra puede ser muy diferente cuando las propiedades del fluido en cuestión cambian, en particular, cuando cambia la composición de los componentes en el seno del fluido. En este trabajo nos proponemos estudiar, utilizando ecuaciones de estado y sistemas multicomponentes representativos de un fluido de reservorio, cómo la topología de las Isopletras calculadas cambian en la medida que la composición de dicho fluido también lo hace.

#### Resultados y Conclusiones:



**Figura 1:** Isopletras calculadas para el Sistema  $\text{CO}_2+\text{CH}_4+\text{C}_{14}\text{H}_{10}+\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ , fracciones molares constantes de  $\text{CO}_2$  desde 0.1 a 0.9 y relaciones de composición constante de  $\text{CH}_4/\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  y  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}/\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  igual a 0.75 para cada una de las Isopletras calculadas.

En la figura 1, se muestran las Isopletras calculadas para el sistema  $\text{CO}_2+\text{CH}_4+\text{C}_{14}\text{H}_{10}+\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  utilizando la ecuación de estado Peng-Robinson y parámetros de interacción obtenidos de la referencia [1]. El gráfico muestra un set de Isopletras en las que la fracción molar del  $\text{CO}_2$  cambia desde 0.1 a 0.9 mientras que la relación de composiciones  $\text{CH}_4/\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  y  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}/\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  se mantiene constante e igual a 0.75 para todas las Isopletras calculadas en esta figura. La variación en la composición del  $\text{CO}_2$  refleja un cambio importante en la topología de las Isopletras, mientras que para composiciones ricas en  $\text{CO}_2$  la línea que divide la región homogénea de la región heterogénea se extiende a altas presiones, para composiciones intermedias de  $\text{CO}_2$  dicha línea se extiende a bajas presiones y bajas temperaturas, y finalmente, a composiciones bajas de  $\text{CO}_2$ , el comportamiento es similar al que se presenta a altas composiciones de  $\text{CO}_2$ .

#### Referencias:

[1] Ana P.P. Simoncelli, Wilfred Gómez, Rafael M. Charin, Felipe P. Fleming, Papa M. Ndiaye, Frederico W. Tavares. Fluid Phase Equilibria 515 (2020) 112574



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CÁLCULO EN AMPLIOS RANGOS DE PRESIÓN DE LÍNEAS DE EQUILIBRIO TRIFÁSICO BINARIO CONSIDERANDO FASES FLUIDAS Y SOLUCIONES SÓLIDAS

Porras Giraldo Andrés F., Rodríguez-Reartes S. Belén, Zabaloy Marcelo S.

Dpto. de Ing. Química UNS - PLAPIQUI (UNS-CONICET)

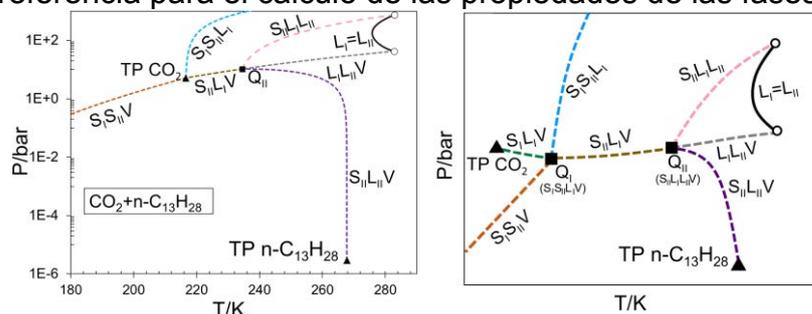
Camino La Carrindanga, Km 7, (8000) Bahía Blanca, Argentina - [mzabaloy@plapiqui.edu.ar](mailto:mzabaloy@plapiqui.edu.ar)

#### Introducción

Los algoritmos de cálculo de líneas de equilibrio trifásico binario, considerando amplios rangos de condiciones y la presencia de fases sólidas constituidas por compuestos puros, son complejos<sup>1</sup>. El advenimiento de modelos para la descripción de soluciones sólidas<sup>2</sup> requiere disponer de algoritmos aún más sofisticados, que consideren a las fases sólidas no como compuestos puros sino como mezclas, lo cual es más realista. En consecuencia, el propósito del presente trabajo es la extensión de los algoritmos de la referencia<sup>1</sup> al caso en que las fases sólidas son soluciones sólidas. Una vez obtenido un primer punto convergido de una dada línea trifásica, se aplica un método de continuación numérica que tiene en cuenta en forma automatizada las no linealidades de la curva a calcular. En este trabajo se presentan estrategias para la obtención del primer punto convergido de distintos tipos de líneas trifásicas, y se aplican tests de estabilidad termodinámica para detectar los equilibrios verdaderos (no metaestables).

#### Resultados y Conclusiones

La Fig. 1 ilustra los complejos resultados obtenidos de la aplicación de los algoritmos de cálculo propuestos. El sistema es dióxido de carbono + n-tridecano. Las fases fluidas fueron modeladas con la ecuación de estado RK PR-EoS con reglas cúbicas de mezclado y parámetros tomados de la ref<sup>3</sup>. Para el líquido hipotético<sup>2</sup>, que es referencia para el cálculo de las propiedades de las fases sólidas, se utilizaron



**Figura 1.** Izq.: Equilibrios trifásicos (líneas de guiones) computados para el sistema  $\text{CO}_2(1) + n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}(2)$ . Der.: Gráfico cualitativo. TP=pto. triple (comp. puro,  $\blacktriangle$ ). Q=pto. cuádruple ( $\blacksquare$ ). círculo=pto. crit. terminal. V=vapor. L=líquido. S=sólido.  $L_I=L_{II}$ : Línea (fluida) crítica.  $L_I$  y  $L_{II}$  ( $S_I$  y  $S_{II}$ ) son fases líquidas (sólidas) de distinta composición.

los mismos valores de parámetros que para las fases fluidas. Se concluye que los algoritmos propuestos son robustos y confiables.

#### Referencias

- 1) S.B. Rodríguez-Reartes et al., *J. Supercrit. Fluids*, **2011**, 57, 9–24.
- 2) A.F. Porras Giraldo et al. *T280. CBTermo*, 3-8/11/2019, Nova Friburgo, RJ, Brasil.
- 3) Cismondi M.; et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 6232–6250



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CÓMPUTO DE ISOPLETAS BINARIAS EN AMPLIOS RANGOS DE PRESIÓN CONSIDERANDO FASES FLUIDAS Y SOLUCIONES SÓLIDAS

Porras Giraldo Andrés F., Rodríguez-Reartes S. Belén, Zabaloy Marcelo S.

Dpto. de Ing. Química UNS - PLAPIQUI (UNS-CONICET)

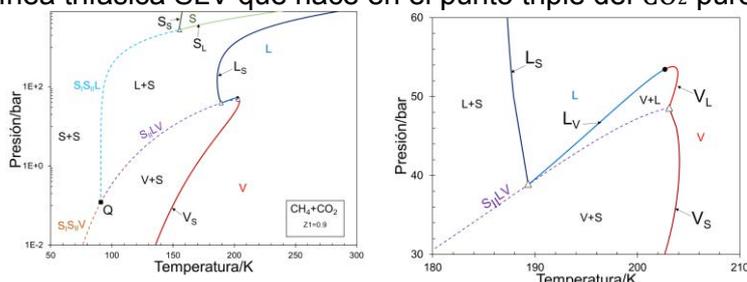
Camino La Carrindanga, Km 7, (8000), Bahía Blanca, Argentina - [mzabaloy@plapiqui.edu.ar](mailto:mzabaloy@plapiqui.edu.ar)

#### Introducción

Una isopleta (IP) es un diagrama de fases a composición global constante ( $z = \text{const}$ ). El advenimiento de modelos para la descripción de soluciones sólidas<sup>1</sup> requiere disponer de algoritmos de cálculo (AC) que permitan computar IPs completas, que consideren tanto fases fluidas, como fases sólidas que son mezclas (no compuestos puros precipitados). El propósito del presente trabajo es el desarrollo de AC para el cálculo de los tramos bifásicos de IPs binarias en amplios rangos de presión. Los pasos propuestos son los siguientes: [a] calcular todas las líneas críticas y trifásicas del sistema; [b] encontrar todos los puntos (clave) de tales líneas con al menos una fase de composición idéntica a 'z'; [c] utilizar un método de continuación numérica para calcular un tramo de la IP que se origina en un dado punto clave.

#### Resultados y Conclusiones

La Fig. 1 ilustra para metano + CO<sub>2</sub> los resultados obtenidos de la aplicación de los AC propuestos. Las fases fluidas fueron modeladas con la ecuación de estado PR-EoS (trasladada) con reglas cúbicas de mezclado y parámetros de interacción importados directamente desde la RK-PR-EoS<sup>2</sup>. Para el líquido hipotético<sup>1</sup>, que es referencia para el cálculo de las propiedades de las fases sólidas, fue suficiente con utilizar reglas de mezclado cuadráticas con parámetros ajustados usando información experimental de la línea trifásica SLV que nace en el punto triple del CO<sub>2</sub> puro<sup>3-4</sup> (S<sub>II</sub>L<sub>V</sub>). El modelo predice



una región sólida homogénea (S): ello es imposible para modelos que asumen precipitación en estado de pureza<sup>5</sup>. Se concluye que los AC propuestos son robustos y confiables.

**Figura 1.** Diagr. de fases computado. Sist.: CH<sub>4</sub>(1) + CO<sub>2</sub>(2). Fracción molar global const.:  $z_1 = 0.9$ . V=vapor. L=líqu. S=sólido. FM= fase mayorit. Fi: fase incipiente. **Equilib. bifásico:** V<sub>L</sub>: V FM - L Fi (rojo claro). V<sub>S</sub>: V FM - S Fi (rojo oscuro). L<sub>V</sub>: L FM - V Fi (celeste). L<sub>S</sub>: L FM - S Fi (azul). S<sub>L</sub>: S FM - L Fi (verde claro). S<sub>S</sub>: S FM - S Fi (verde osc.). **Equilibrio trifásico (guiones):** S<sub>II</sub>L<sub>V</sub> (violeta). S<sub>II</sub>L (celeste). S<sub>II</sub>V (naranja). (Δ: Ptos. de doble saturación, ●: Punto crít. calculado, ■: Punto cuádruple calculado).

#### Referencias

- 1) A.F. Porras Giraldo, et al. *T280. CBTermo*, 3-8/11/2019, Nova Friburgo, RJ, Brasil.
- 2) Cismondi M. et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 6232–6250.
- 3) Davis J.A.; Rodewald N.; Kurata F. *AIChE J.* **1962**, 8, 537–539.
- 4) Donnelly H.G.; Katz D.L. *Ind. Eng. Chem.* **1954**, 46, 511–517.
- 5) S.B. Rodríguez-Reartes et al., *J. Supercrit. Fluids*, **2011**, 57, 9–24



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO A PARTIR DE HIDROGELES A BASE PECTINA, GOMA BREA Y MONTMORILLONITA

Slavutsky Aníbal Marcelo<sup>1,2</sup>, Villagomez Juan Carlos<sup>2</sup>, Gamboni Jimena<sup>1,2</sup> y Bertuzzi María<sup>1,2</sup> Alejandra.

INIQI (CONICET), Av. Bolivia 5150, Argentina. (2) CIUNSa, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Argentina.  
amslavutsky@gmail.com

**Introducción.** Conocer los mecanismos de adsorción es fundamental para diseñar sistemas de adsorción a escala industrial. El objetivo de este trabajo, es estudiar las isotermas de adsorción de azul de metileno (AM) a diferentes temperaturas empleando hidrogeles. Los valores experimentales se ajustaron por los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin–Radushkevich (D-R). Se formularon hidrogeles de pectina, goma brea y montmorillonita al 5%p/p<sub>polímero</sub> (Slavutsky y Bertuzzi, 2019). Se determinaron las isotermas de adsorción de AM para un rango de concentraciones de 10-200mg.L<sup>-1</sup>, a pH = 2.5 y a diferentes temperaturas (5-45° C). **Resultados y Conclusiones.** En la Tabla 1, se resumen los resultados obtenidos para cada modelo. El modelo que mejor ajusta es el de Langmuir. Los datos indican que a medida que aumenta la temperatura, se incrementa la carga máxima de retención de AM. El cambio de energía de Gibbs varía de -21.60 a -26.75 kJ.mol<sup>-1</sup>. Los valores de cambio de entalpía y entropía obtenidos son de 14.15kJ.mol<sup>-1</sup> y 0.12kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Esto indica que el proceso de adsorción es favorecido por el aumento de temperatura. A su vez el valor de KL se incrementa con la temperatura, en concordancia con lo mencionado anteriormente. De acuerdo al modelo de Freundlich, un valor de n > 2, indica que el fenómeno de adsorción es termodinámicamente favorable. La constante B (modelo D-R), indica que la forma de la isoterma es tipo L (clasificación de Giles), esto se relaciona con una fuerza de atracción relativamente alta entre el adsorbato-adsorbente. Los hidrogeles desarrollados poseen buenas características para ser empleados en la remoción de AM.

Tabla 1. Parámetros de los modelos de isotermas a diferentes temperaturas.

Modelo	5°C	25°C	35°C	45°C
Langmuir				
q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	18.46	19.11	27.21	30.36
K <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	0.03356	0.04636	0.0655	0.07383
Freundlich				
K <sub>f</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	1.63	2.362	3.454	3.619
n	2.126	2.409	2.229	2.024
D-R				
q <sub>dr</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	16.68	17.17	26.14	30.07
B (mol <sup>2</sup> .kJ <sup>-2</sup> )	2.56E-08	1.60E-08	1.40E-08	1.30E-08

#### Referencias

- 1) Hu, Q., Zhang, Z. *J. of Mol. Liq.* Netherland, **2019**, 277, 646–648.
- 2) Slavutsky, A. M., Bertuzzi, M. A. *Int. J. of Biol. Macromol.* Netherland, **2019**, 123, 784–791.



# QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL

MODELADO Y SIMULACIONES  
COMPUTACIONALES



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### TIEMPOS DE VIDA DE ESTADOS EXCITADOS: UNA APROXIMACIÓN AL DECAIMIENTO RADIATIVO A TRAVÉS DE DINÁMICA ELECTRÓNICA

Carlos M. Bustamante<sup>1</sup>, Esteban D. Gadea<sup>1</sup>, Andrew Horsfield<sup>2</sup>, Tchavdar Todorov<sup>3</sup>,  
Mariano C. Gonzalez Lebrero<sup>1</sup>, y Damián A. Scherlis<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física/INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires (C1428EHA) Argentina.

<sup>2</sup> Department of Materials, Thomas Young Centre, Imperial College London, South Kensington Campus, London, SW7 2AZ, United Kingdom.

<sup>3</sup> Atomistic Simulation Centre, School of Mathematics and Physics, Queen's University Belfast, Belfast BT7 1NN, United Kingdom.

cbustamante@qi.fcen.uba.ar

damian@qi.fcen.uba.ar

**Introducción:** Los métodos de simulación de estructura electrónica dependientes del tiempo son ampliamente usados para el estudio de fenómenos que ocurren a nanoescala en espectroscopía, fotoquímica, conductancia cuántica y procesos de transferencia de energía entre moléculas y materiales. Si bien estos métodos son útiles para obtener distinto tipo de información de los fenómenos estudiados, ninguno de ellos tiene en cuenta la disipación energética por emisión radiativa. La energía absorbida por los electrones luego de una perturbación queda retenida en el sistema en forma de oscilaciones del momento dipolar sin ningún tipo de disipación. Esta puede ser incluida mediante el uso de electrodinámica cuántica, o teorías semi-clásicas. Si bien las últimas son menos complejas, ninguna ha sido desarrollada lo suficiente como para ser implementada en simulaciones de química cuántica. En este trabajo presentamos un nuevo formalismo en el cual la energía radiada por la densidad electrónica es aproximada como la potencia disipada por un dipolo radiante clásico. Su flexibilidad nos permitió su implementación en nuestro código de primeros principios, LIO, programa desarrollado por nuestro grupo para el cálculo de estructura electrónica y su propagación en tiempo real, basado en la Teoría del Funcional de la Densidad dependiente del tiempo y bases Gaussianas.

**Resultados:** Como pruebas preliminares, evaluamos el método en sistemas modelo en el marco teórico de Tight Binding. Los resultados obtenidos concuerdan con los predichos por la Regla de Oro de Fermi, lo que nos sirvió como validación de la metodología para así llevarla a su implementación desde primeros principios. Para evaluar la misma, realizamos el cálculo de tiempos de vida de fluorescencia de las especies isoelectrónicas  $C^{2+}$ ,  $B^+$  y  $Be$ . Los tiempos calculados fueron 0.565, 0.831 y 1.97 ns respectivamente, los cuales concuerdan muy bien con los experimentales,  $0.57 \pm 0.02$ ,  $0.86 \pm 0.07$  y 1.77-2.5 ns.

**Conclusión:** Este nuevo formalismo amplía los alcances de las dinámicas electrónicas de primeros principios abriéndonos las puertas al modelado en tiempo real de diversos fenómenos fotofísicos en moléculas y materiales, hasta ahora inaccesibles por los métodos existentes.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TEORICO PRELIMINAR DE ESPECTROS UV DE SULFADIACINA EN MEZCLAS BINARIAS AGUA:METANOL

Castillo Marcelo Omar<sup>1</sup> y Pinto Vitorino Graciela<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Medicina, <sup>2</sup>Departamento de Farmacia, Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco. Km 4, Ruta Prov. N°1, Comodoro Rivadavia, Chubut.  
moc\_comodoro@yahoo.com.ar

**Introducción:** la disolución de un sólido en un solvente comprende dos procesos, disgregación y solvatación. Esta última depende de las características del soluto y del solvente, de la temperatura, la presión, el pH y de los efectos químicos, eléctricos y estructurales que producen las interacciones entre soluto y solvente. El agregado de un cosolvente puede favorecer la solubilidad y, a nivel molecular, la esfera de solvatación de las moléculas adquiere características que varían con la proporción del cosolvente agregado. Esta particularidad se manifiesta, por ejemplo, en el espectro ultravioleta de la solución. La sulfadiacina (SDZ) es un fármaco antibacteriano con limitaciones en su solubilidad: En este trabajo estudiamos teóricamente las modificaciones del espectro UV-Vis de SDZ en diferentes mezclas binarias de agua:metanol.

**Metodología:** se realizaron cálculos de energía de SDZ utilizando la teoría IECPCM con un nivel de cálculo TD-B3LYP 6-31+G(d)<sup>1</sup> en un solvente implícito simulado constituido por la mezcla binaria de agua:metanol en proporciones 10:0; 9:1; 8:2; 7:3; 6:4; 5:5; 4:6; 3:7; 2:8; 1:9 y 0:10. Para ello se calculó, en cada caso, el valor de la constante dieléctrica utilizando la ecuación de Moore<sup>2</sup>. Posteriormente se trabajó con un método híbrido incorporando a cada sistema una molécula de metanol explícita. Se compararon los resultados con datos experimentales obtenidos previamente en el grupo de trabajo.

**Resultados:** los valores de máxima absorbancia al UV-Vis ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) obtenidos por el método implícito superan a los valores experimentales en un promedio de 2,6%. Sin embargo, en el método híbrido si bien se observa una sobreestimación de los valores de  $\lambda_{m\acute{a}x}$ , con un error promedio de 6,7% respecto a los datos experimentales, la tendencia de la distribución de los valores es muy similar.

**Conclusiones:** es posible simular los espectros UV-Vis de SDZ en mezclas simuladas de agua:metanol y para lograr una mejor reproducibilidad de los datos experimentales continuamos trabajando con el método híbrido aumentando la cantidad de moléculas de solvente explícitas.

#### Referencias

- 1) Becke, A. D. Phys. Rev. A. . **1988**, 38, 3098.
- 2) Neira M, Jimenez F, Ponce de Leon L. *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm*, **1980**, 37-61.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### POROS TRANSMEMBRANA: ENERGÍA LIBRE DE FORMACIÓN, CLASIFICACIÓN

Moyano Nora<sup>1</sup>, Klug Joaquín<sup>2</sup>, Triguero Carles, Galassi Vanesa<sup>3</sup>, Millán Daniel<sup>1</sup> y Del Pópolo Mario<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> CONICET & Facd. de Cs. Aplicadas a la Industria, UNCuyo, San Rafael 5600, Arg.

<sup>2</sup> Dublin City University, Chemical Sciences, Glasnevin, D9, Dublin, Ireland.

<sup>3</sup> CONICET & Facd. de Cs. Exactas y Naturales, UNCuyo, Mendoza 5500, Argentina.

moyanonora@gmail.com

**Introducción.** La formación de poros está asociada a una mayor permeabilidad de la membrana y conductividad eléctrica, así como también, al transporte de fármacos y al intercambio de solutos solubles en agua, entre el exterior y el interior de las células. El estudio de los poros transmembrana, especialmente, estimar su energía libre de formación, resulta relevante para comprender los mecanismos por los cuales se producen tales eventos. Asimismo, para la estimación adecuada de la energía libre es necesario el uso de variables colectivas (VCs) apropiadas. Las VCs son funciones que dependen de la posición que toman las partículas del sistema de estudio y en Dinámica Molecular (DM) permiten aplicar técnicas de mejoramiento de muestreo. Además, las VCs pueden utilizarse como criterio de clasificación de las configuraciones. Los tipos de configuraciones a tener en cuenta son: membrana intacta, poro hidrofóbico, poro hidrofílico y poro de vapor. Nuestro objetivo fue definir VCs adecuadas, por un lado, para estimar la energía libre de la formación de los distintos tipos de poros, y por otro, para clasificar las configuraciones.

**Resultados.** En este trabajo definimos cinco nuevas VCs ( $\phi$ ,  $\psi$ ,  $D_T$ ,  $C_{OW}$  y  $C_{HG}$ ). Corrimos una metadinámica 2D (Met2D) entre  $\phi$  y  $\xi$  (VC definida por Tolpekina *et al.*<sup>1</sup>), de una bicapa hidratada de POPC semiatomístico. Esto nos permitió conseguir, por primera vez, los cuatro tipos de configuraciones en una misma simulación. Luego, estimamos la superficie de energía libre (FES) de formación de poros transmembrana, a través del repesado de la Met2D con  $\psi$  y  $\xi$ . Adicionalmente, utilizamos,  $D_T$ ,  $C_{OW}$  y  $C_{HG}$  para clasificar las configuraciones muestreadas. La FES obtenida sugiere la existencia de una barrera energética entre configuraciones de poro de vapor y de poro hidrofílico.

**Conclusiones.** La definición de un nuevo conjunto de VCs nos permitió estudiar la energética de formación de poros de membrana, con distintos grados de hidratación, mediante una única simulación de Dinámica Molecular.

#### Referencias

T. Tolpekina, W. K. den Otter and W. J. Briels, J. Chem. Phys., **2004**, 121, 12060–12066.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Estudio satelital del impacto del COVID-19 en la contaminación en Sudamérica

Olcese, Luis Eduardo y Toselli, Beatriz Margarita.

Departamento de Fisicoquímica / INFIQC, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, X5000HUA, Córdoba, Argentina  
luisolcese@unc.edu.ar

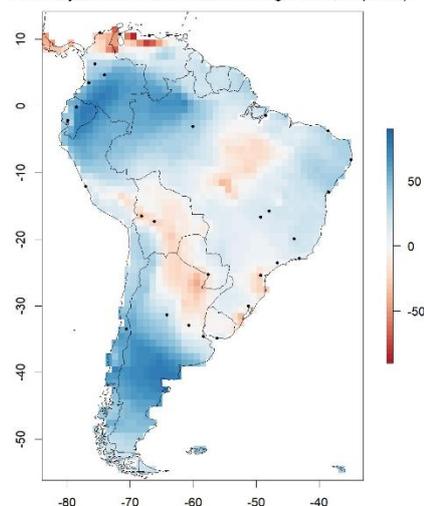
#### Introducción

Los efectos de la pandemia por el COVID-19 han sido muy notorios respecto a la variación en la contaminación del aire, como consecuencia directa de la merma en la actividad industrial y el menor uso de vehículos de combustión interna. Esta variación en mayor o menor medida ha afectado a todos los países del mundo en general y a Sudamérica en particular. Dada la ausencia de redes de monitoreo de la contaminación atmosférica en gran parte de los países de Sudamérica, se estudió el cambio en la contaminación (diversos parámetros de aerosoles, CO, O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>) a través de mediciones satelitales realizadas por las plataformas MERRA, OMI, OMPS y AIRS tanto en las ciudades más importantes del continente como en el total del territorio de los países. Se estableció una correlación entre el cambio en los niveles de los diferentes contaminantes con el cambio en la movilidad, de acuerdo a las estadísticas de desplazamiento de los habitantes.

#### Resultados

Al comparar los valores mes a mes de diversos parámetros de 2020 respecto al promedio para esos mismos meses para 2016-2019, los resultados difirieron para cada uno de ellos. Por ejemplo, se observaron cambios notables en diversos parámetros de aerosoles (CMD, Coeficiente de Angstrom, scattering) y en los niveles de NO<sub>2</sub>, mientras que en variables tales como el CO y especialmente el O<sub>3</sub> se mantuvieron valores similares. Al estudiar específicamente las 28 ciudades más importantes de la región y sus zonas de influencia, se encontraron disminuciones de por ejemplo hasta un 57% entre la columna de NO<sub>2</sub> para los meses de abril o mayo de 2020 respecto al promedio 2016-2019, con un promedio de un 15%.

Mayo 2020 vs promedio 2016-2019  
Porcentaje de aumento en la CMD de Organic carbon (Merra)



#### Conclusiones

Se realizó un estudio de las consecuencias del aislamiento debido a la pandemia por el COVID-19. Se establecieron los cambios en los valores de diversas especies de interés atmosférico, que podrán ser utilizados en el futuro para realizar evaluaciones de la efectividad de diferentes políticas públicas.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### APLICACIÓN DE TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS EN LA INTERPRETACIÓN DE ESPECTROS RAMAN DE DIVERSOS TIPOS DE CERVEZA.

Pérez Andrés<sup>1</sup>, Rojas Cristian<sup>2</sup>, Gallegos Soraya<sup>3</sup> y Tripaldi Piercosimo<sup>4</sup>

Universidad del Azuay; Dirección: Av. 24 de Mayo 7-77 y Hernán Malo  
Teléfono: (593) 7 4091000 Fax:(593) 72815997, Cuenca-Ecuador

<sup>1</sup>[aperez@uazuay.edu.ec](mailto:aperez@uazuay.edu.ec)

<sup>2</sup>[crojasvilla@uazuay.edu.ec](mailto:crojasvilla@uazuay.edu.ec)

<sup>3</sup>[soraely@es.uazuay.edu.ec](mailto:soraely@es.uazuay.edu.ec)

<sup>4</sup>[tripaldi@uazuay.edu.ec](mailto:tripaldi@uazuay.edu.ec)

#### Introducción

En el presente trabajo se han estudiado los espectros Raman (laser 785 nm) de 118 muestras con 2048 variables, de cervezas tipo fermentación baja, alta, cervezas de trigo de diferentes partes del mundo, con sus respectivos espectros obtenidos de la base de datos Beer DeCoded utilizando técnicas Quimiométricas tales como el escalado de rango de los datos, el análisis de conglomerados, el análisis en componentes principales (PCA) y, finalmente el método de clasificación de los k-vecinos-más cercanos (KNN) con previa selección de las variables mediante algoritmo genético.

#### Resultados y Conclusiones

La aplicación del método de análisis de conglomerados evidenció la presencia de 4 grupos homogéneos de espectros de las cervezas y de un espectro anómalo correspondiente a una muestra Nord americana el mismo que ha sido descartado. El análisis PCA confirma los cuatro grupos. Se consideraron estos grupos como clases en cuanto manifestaban características comunes como grado de alcohol, tipo de fermentación (alta y baja), y grados IBU. El primer grupo está compuesto por cervezas de fermentación baja con grado alcohólico de 4.88% y 24,4 IBU, el segundo grupo es de fermentación alta con grado alcohólico de 5,79 y 30.35 IBU, el tercer grupo es de fermentación alta con 5,59% de grado alcohólico y 31 IBU y el cuarto grupo es de fermentación alta con grado alcohólico alto de 7% y 27,8 IBU. Estos grupos han sido sometidos a un análisis de clasificación mediante método de KNN (83 espectros en clasificación y 35 en validación externa) seleccionando previamente las frecuencias Raman más significativas (shift 242,477,505), obteniendo los siguientes resultados en calibración, validación cruzada y predicción externa:

	NER	Sn				Sp				Prec.			
		Clase 1	Clase 2	Clase 3	Clase 4	Clase 1	Clase 2	Clase 3	Clase 4	Clase 1	Clase 2	Clase 3	Clase 4
Calibración	0.98	0.91	1	1	1	1	1	0.98	1.00	1	1	0.97	1
Validación	0.98	0.91	1	1	1	1	1	0.98	1.00	1	1	0.97	1
Predicción	0.98	1	1	0.94	1	0.8	1	1	1	0.8	1	1	1

El trabajo indica que es posible atribuir muestras de cerveza nuevas, a uno de los cuatro grupos. Los resultados de la predicción indican un modelo estable que permite ubicar con buena confianza las nuevas muestras.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

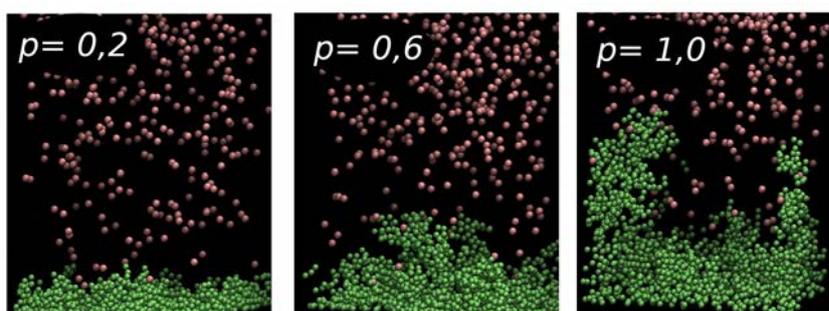
### SIMULACIONES MOLECULARES DE DEPOSICIÓN DE LITIO METÁLICO

Paula V. Saravia<sup>1,3,4</sup>, Guadalupe Peñaranda<sup>2,3</sup>, C. Andrea Calderón<sup>2,3</sup>, Ezequiel P.M. Leiva<sup>1,3,4</sup>, S. Alexis Paz<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup>Dpto. de Química Teórica y Computacional. Fac. de Ciencias Químicas. UNC. <sup>2</sup>Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG). CONICET-UNC. <sup>3</sup>Laboratorio de Energías Sustentables (LaES). CONICET-UNC. <sup>4</sup>Instituto de Físicoquímica de Córdoba (INFIQC). CONICET-UNC. Córdoba (X5000HUA), Argentina.  
[pauvsaravia@mi.unc.edu.ar](mailto:pauvsaravia@mi.unc.edu.ar)

**Introducción.** El uso de Litio metálico (Li) como ánodo para baterías recargables es un objetivo primario en el campo de investigación del almacenamiento de energía [1]. El principal inconveniente que se encuentra en el uso de este electrodo es el crecimiento de dendritas metálicas, durante los ciclos de carga/descarga, que disminuye el rendimiento de la batería y provoca problemas de seguridad. Es por esto que es de gran importancia estudiar el mecanismo de formación de dendritas y el efecto de las variables involucradas para pensar estrategias que eviten su crecimiento.

**Resultados.** Desarrollamos un modelo computacional de grano grueso basado en el de Mayers *et al.* [2] para simular el crecimiento de dendritas. La electrodeposición de iones  $\text{Li}^+$  se considera un evento aleatorio con probabilidad  $P$  que puede ocurrir sobre el electrodo implícito o sobre Li metálico ya depositado. Esta probabilidad  $P$  se puede relacionar con el sobrepotencial experimental de la celda. Encontramos que las distintas probabilidades de deposición influyen en la morfología resultante de las dendritas: a mayor  $P$ , mayor crecimiento dendrítico con estructuras más ramificadas (Figura 1). Contrastamos nuestras observaciones con medidas experimentales realizadas en nuestro laboratorio.



**Figura 1:** configuraciones finales de sistemas simulados a distintos valores de  $P$ .

**Conclusiones.** Presentamos un modelo que permite estudiar la morfología de deposición de Li en diferentes condiciones de reacción y racionalizarlo con mediciones experimentales. Planteamos cómo extender el modelo desarrollado para estudiar la influencia de otros procesos (disolución, difusión superficial, etc.) y parámetros (viscosidad del medio, coeficientes de difusión, etc.) en la formación de dendritas.

#### Referencias

- 1) Yang, H., Guo, C., *et al.* *J. Energy Storage Materials*, **2018**, 14, 199–221.
- 2) Mayers, M. Z., Kaminski, J. W., & Miller, T. F. J. *Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 26214–26221.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INTERACCIÓN DE $\alpha$ -LACTOALBÚMINA CON CADENAS DE POLIELECTROLITOS DE DIVERSA NATURALEZA: UN ESTUDIO MEDIANTE SIMULACIONES COMPUTACIONALES

Torres Paola Beatriz<sup>1,2</sup>, Baldor Sofia<sup>3</sup>, Quiroga Evelina<sup>4</sup>, Ramirez-Pastor Antonio José<sup>4</sup>, Boeris Valeria<sup>3</sup> y Nambuena Claudio Fabian<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Facultad Regional San Rafael, Universidad Tecnológica Nacional. Av. Justo José de Urquiza 314, San Rafael Mendoza.

<sup>2</sup>Grupo Bionanotecnología y sistemas complejos. CONICET-UTN-UNSL. Av. Justo José de Urquiza 314, San Rafael, Mendoza.

<sup>3</sup>Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, CONICET. Suipacha 531, Rosario, Santa Fe.

<sup>4</sup>Instituto de Física Aplicada, Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco 917, Ciudad, San Luis.

[paotorres89@gmail.com](mailto:paotorres89@gmail.com)

**Introducción.** Las proteínas del suero lácteo son de gran importancia como ingredientes en la industria alimenticia debido a sus propiedades funcionales. Estas proteínas tienen la capacidad de interactuar y formar complejos con polisacáridos. El objetivo de este trabajo es estudiar la interacción entre  $\alpha$ -lactoalbúmina y cadenas de polielectrolito variando el pH y la concentración de sal.

**Resultados.** El presente estudio se llevó a cabo utilizando un modelo de grano grueso para representar la proteína y el polielectrolito (PE). Se llevaron a cabo simulaciones por el método de Monte Carlo. Se realizaron cálculos a tres concentraciones de sal: 1mM, 10mM y 100mM. En primera instancia se analizó la proteína aislada y se calculó su carga neta, se encontró que para las tres concentraciones de sal el punto isoeléctrico estaba alrededor de 4.9. Luego, en segunda instancia se estudió la interacción proteína-PE. Los resultados mostraron que debido a la presencia del polielectrolito aniónico se incrementa la carga positiva de la proteína comparada a condiciones aisladas por debajo del punto isoeléctrico. El incremento de la carga positiva favorece la interacción con el PE. Además, se encontró que el aumento en la concentración de sal también favorece el incremento de la carga neta positiva de la proteína en ese rango. Se cuantificó la adsorción del PE en la superficie de la proteína con un criterio estructural el cual tiene en cuenta la formación de pares iónicos. Estos datos fueron comparados con datos experimentales que indican la formación de un complejo midiendo la turbidez de la solución como una función del pH.

**Conclusiones.** Aplicando el método de Monte carlo estudiamos la interacción entre  $\alpha$ -lactoalbúmina y una cadena de polielectrolito aniónico. Se observó que el polianión fue adsorbido en la proteína en un rango de pH inferior al punto isoeléctrico, es decir donde ambos tienen carga opuesta. Se encontró que la presencia del polielectrolito modifica la carga neta de la proteína y esto se debe al mecanismo de regulación de carga el cual es evidente en el rango de interacción de las macromoléculas.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTIMANDO EL DIAGRAMA DE FASES DEL DIÓXIDO DE CARBONO A TRAVÉS DE CÁLCULOS DE ENERGÍA LIBRE

Trapé Julieta A.<sup>1,2,3</sup>, Karmakar Tarak<sup>1,2</sup>, Del Pópolo Mario<sup>3</sup> y Parrinello Michele<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Facoltà di Informatica, Università della Svizzera Italiana, Suiza.

<sup>2</sup> Department of Chemistry and Applied Biosciences, ETH Zurich, Suiza.

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina.

#### Introducción

A pesar de la simplicidad de su estructura molecular, el dióxido de carbono presenta un diagrama de fases complejo en el cual se ha reportado la existencia de hasta siete polimorfos sólidos [1]. El estudio tanto experimental como computacional de dichas fases representa un desafío en la actualidad. Mientras los experimentos proporcionan una descripción a nivel macroscópico, los cálculos computacionales proveen información a nivel molecular. Al trabajar con métodos computacionales se debe tener en cuenta que el proceso de cristalización es un evento raro, por lo que la exploración del espacio de las fases de una transición desde del estado líquido al estado cristalino y viceversa se ve obstaculizada por un cuello de botella cinético [2], requiriendo escalas temporales que generalmente no son accesibles a través de simulaciones moleculares sencillas. Una solución a este problema es el uso de técnicas de muestreo mejorado.

En este trabajo se implementaron los potenciales empíricos TraPPE y OPLS y un potencial de red neuronal para estudiar la transición entre las fases de CO<sub>2</sub> líquido y su polimorfo I a través de metadinámica. Para tal fin se utilizaron variables colectivas (CVs) basadas en el ambiente químico que representan el grado de cristalinidad del sistema y se implementó un ensamble multitérmico multibárico que permitió construir la línea de coexistencia entre ambos estados a partir de una única simulación [3].

#### Resultados y conclusiones

Una serie de simulaciones sin sesgos permitió reproducir con gran precisión propiedades fisicoquímicas del CO<sub>2</sub> bajo la acción de cada potencial implementado. En general, los potenciales empíricos presentaron mejor desempeño, siendo TraPPE el más preciso. Por otro lado, las CVs seleccionadas para analizar la transición de fase fueron apropiadas dado que distinguieron claramente entre ambos estados estudiados y, a su vez, permitieron realizar un muestreo exhaustivo del espacio de las fases hasta llegar a la convergencia de energía libre. Esto resulta un gran avance ya que, hasta el momento de la realización de este trabajo, dichas CVs habían sido implementadas únicamente para cristales atómicos. Finalmente, las simulaciones del ensamble multitérmico multibárico permitieron realizar un muestreo localizado y calcular la línea de coexistencia entre el Polimorfo I y el líquido llevando a cabo una sola simulación.

#### Referencias

- 1) Gimondi, I. & Salvaglio, M., *J. Chem. Phys.*, **2017**, 147, 114502 1-11.
- 2) Anwar, J. & Zahn, D., *Adv. Drug Delivery Review*, **2017**, 117, 47-70.
- 3) Piaggi, P. & Parrinello, M., *J. Chem. Phys.*, **2019**, 150, 244119 1-8.

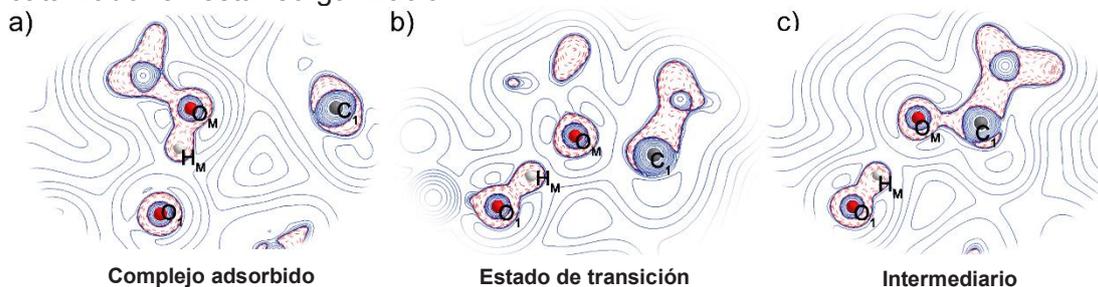
XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021

**ANÁLISIS DEL LAPLACIANO DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA  $[-\nabla^2\rho(r)]$  PARA EL ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE ACETATO DE ETILO Y METANOL SOBRE EL CATALIZADOR  $[CTA^+]$ -Si-MCM-41**

 Alegre, Clara Iris Aymar<sup>1</sup>, Zalazar, María Fernanda<sup>1</sup> y Peruchena, Nélica María<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP), Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino, IQUIBA-NEA, CONICET-UNNE, Avenida Libertad 5460, (3400) Corrientes, Argentina.  
mfzalazar@conicet.gov.ar (M. F. Zalazar)

En este trabajo estudiamos el papel de las interacciones asociadas con el mecanismo de la reacción de acetato de etilo (AcEt) y metanol sobre la superficie del catalizador  $[CTA^+]$ -Si-MCM-41. Estudios previos demostraron que la reacción ocurre en la boca del poro. Por lo que se postuló un mecanismo de sitio dual en el que ambos reactivos se adsorben sobre la superficie del catalizador de manera concertada.<sup>1</sup> El estudio se basa en la Teoría de Átomos y Moléculas (QTAIM), enfocado en el análisis del Laplaciano de distribución de la densidad electrónica.<sup>2</sup> Se analizaron regiones que involucran a los enlaces principales asociados a la reacción. En el complejo adsorbido, se observa que la interacción  $O_1 \cdots H_M$  entre catalizador y metanol, se encuentra en una zona de disminución de densidad electrónica  $[\nabla^2\rho(r) > 0]$ , sin embargo, en el estado de transición y el intermediario se aprecia una acumulación de densidad electrónica. Por otro lado, la interacción  $O_M \cdots C_1$  (enlace entre metanol y AcEt) se encuentra en una zona de disminución de densidad electrónica tanto para el complejo adsorbido como el estado de transición, mientras que en el intermediario se encuentra en una zona de acumulación de la densidad electrónica mostrando características de un enlace covalente de capa cerrada. En conclusión, nuestro análisis permite apreciar visualmente el cambio de carácter del Laplaciano  $[-\nabla^2\rho(r)]$  que implica una reorganización de la densidad electrónica hacia la formación y ruptura de los enlaces, así como el rol del catalizador en esta reorganización.



**Fig. 1:** Mapas de isocontorno de los valores negativos del Laplaciano  $[-\nabla^2\rho(r)]$  en el plano que contiene los átomos  $O_1$ ,  $O_M$  y  $C_1$  involucrados en la reacción para las especies: a) Complejo adsorbido, b) Estado de transición c) Intermediario de reacción.

**Referencias**

- 1) Alegre, C. I. A.; Bulhões Cazula, B.; Alves, H. J.; Zalazar, M. F.; Peruchena, N. M.; *Top Catal*, **2019**, 62, 941–955.
- 2) Bader, R. F. W. "Atoms in Molecules. A Quantum Theory"; Oxford Science Publications. London, 1990



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANÁLISIS DE LA INTERACCIÓN DE N-METILCITISINA CON RECEPTORES BIOLÓGICOS COMBINANDO CÁLCULOS DFT Y DOCKING MOLECULAR

Alvarez Escalada, Fanny Cecilia<sup>1</sup>, Ledesma, Ana Estela<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> Departamento Académico de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnologías-UNSE. Av. Belgrano (S) 1912- Santiago del Estero, Argentina.

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Biofísica Aplicada y Alimentos (CIBAAL-UNSE-CONICET)- Ruta 9 Km 1125- El Zanjón, Santiago del Estero. Argentina  
alvarezescalada@unse.edu.ar

#### Introducción

N-metilcitisina (NMC) pertenece al mismo grupo farmacológico que la nicotina. Su precursor citisina actúa como agonista parcial de los receptores nicotínicos de acetilcolina (nAChR) reduciendo el placer de fumar<sup>1-2</sup>. La única diferencia entre citisina y NMC es un metilo unido al nitrógeno piperidínico y por esto investigamos su interacción con dos receptores neuronales nicotínicos: Alpha4Beta2 humano ( $\alpha 4\beta 2$ ) y Aplysia californica AChBP (Ac-AChBP) utilizando cálculos de docking molecular.

#### Resultados

La estructura de NMC se optimizó a nivel de teoría B3LYP/6-311++G\*\* con Gaussian 16 y se usó para el cálculo de docking molecular con el programa AutoDock 4.2.

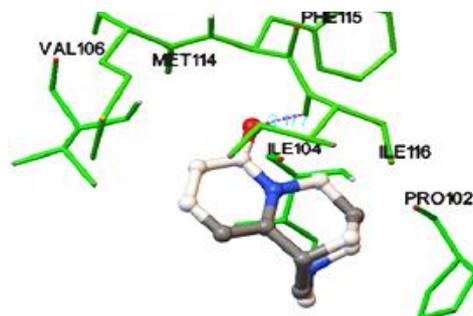


Figura N°1- Sitio de unión entre NMC y Ac-AChBP

Los resultados muestran que la proteína Ac-AChBP (Figura 1) interactúa con NMC a través de interacciones hidrofóbicas en el sitio de unión (Pro102, ILe104, Val106, Met114, Phe115, ILe116) y se estabiliza mediante enlace de hidrógeno entre el grupo NH de ILe116 y el grupo carbonilo del anillo de piridona con una distancia de 2,17 Å. Para el caso del  $\alpha 4\beta 2$ -nAChR humano se encontró que interactúa tanto con residuos hidrófobos como con residuos polares formando dos enlaces de puente hidrógeno.

#### Conclusiones

El docking molecular evidenció que el alcaloide NMC puede actuar como agonista parcial de los receptores nicotínicos de acetilcolina. De los dos receptores estudiados, el nicotínico  $\alpha 4\beta 2$  humano se une más fuertemente a NMC que el otro receptor.

#### Referencias bibliográficas

- 1) Canu Boido, C., *Farmaco*, **2003**, 58, 265–277.
- 2) Rucktooa, P., *J. of Biological Chemistry*, **2012**, 287, 23283–23293



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE SUPERFICIES LIBRES O FUNCIONALIZADAS DE CNTs PARA LA DEPOSICIÓN DE Rh y Pd

Ambrusi Rubén E.<sup>1,2</sup>, Patrignani Mauro<sup>2</sup>, Gutierrez Victoria<sup>3</sup>, Volpe María A.<sup>3</sup> y Pronsato Estela<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS)

<sup>2</sup>Instituto de Física del Sur (IFISUR&UNS)

<sup>3</sup>Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI)

Correo autor: ruben.ambrusi@uns.edu.ar

#### Introducción

Los materiales basados en nanotubos de carbono (CNTs) poseen un amplio potencial de aplicaciones debido a su estructura electrónica y geometría unidimensional, entre las cuales se encuentra el almacenamiento de hidrogeno [1]. Estudios teóricos previos se centraron en CNTs microporosos, los cuales pueden no ser lo suficientemente realistas acerca de las interacciones presentes en sistemas experimentales donde los CNTs generalmente son mesoporosos.

En el presente trabajo, se realizó un estudio teórico acerca la deposición de Rh y Pd sobre superficies carbonosas con diferentes radios de curvaturas, determinando la energía de unión y sitios más estables. La superficie carbonosa empleada como soporte de estos metales se caracterizó desde el punto de vista teórico y experimental, antes y después de funcionalizarla con grupos –OH(oxidrilo) y C-O-C(epoxi), lo cual es clave para realizar el anclaje de los metales que actúan activando la adsorción de H<sub>2</sub>.

#### Resultados y Conclusiones

Inicialmente, a través de modelos de *slab* se realizaron cálculos basados en el funcional de la densidad (DFT) para la adsorción de átomos de Rh y Pd sobre nanotubos “zigzag” de diferente diámetro obteniéndose la energía de unión de los mismos. A partir de diámetros de 6.3 nm y 7.8 nm se halló que esta energía representa aproximadamente 0.25 % y menos del 4% respectivamente del valor del Rh y el Pd sobre grafeno. Por otro lado, se efectuó la medición experimental de isothermas BET de CNT pristino y a partir de análisis de distribución de poros se determinó un radio medio de poros de 18.5 nm. De la comparación de estos resultados, se observa que estas superficies presentan una curvatura adecuada como para ser modeladas como grafeno.

Consecuentemente, a través de cálculos de dinámica de red en límite armónico para grafeno pristino se hallaron los modos normales de vibración, bandas acústicas y ópticas y densidad de estados de fonones en gran concordancia con los valores teóricos y experimentales citados en literatura. A partir de este modelo, se repitieron estos cálculos en grafeno con grupos oxidrilo y epoxi y se halló el espectro infrarrojo (IR) teórico de estas superficies determinando los modos normales activos en el IR y a qué tipo de vibración corresponden.

Se plantea continuar este estudio llevando a cabo la deposición de Rh y Pd a partir de sus respectivos acetilacetatos en superficies de CNT funcionalizados así como también su caracterización mediante FTIR y otras espectroscopias.

#### Referencias

- 1) Ye, Y. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, 2307-2309.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TEÓRICO DEL CLORURO DE 2,2,3,3-TETRACLOROPROPILO, $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{C(O)Cl}$

Arango Hoyos Bryan E., Tamone Luciana M., Picone A. Lorena y Romano Rosana M.

CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata, asociado a CIC). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, La Plata (CP 1900), Argentina.

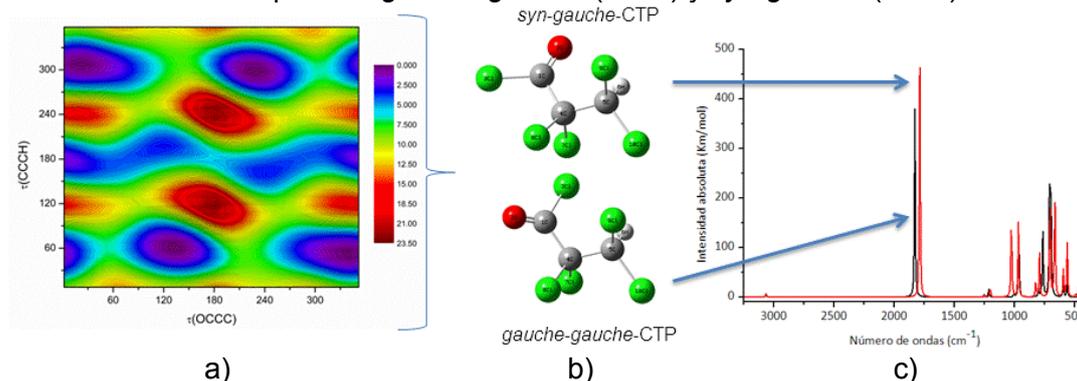
[bryan.elith.arango.hoyos@quimica.unlp.edu.ar](mailto:bryan.elith.arango.hoyos@quimica.unlp.edu.ar)

#### Introducción

En el estudio de los mecanismos de fotólisis del cloruro de dicloroacetilo (CDA) en fase gaseosa, mediante seguimiento in-situ por espectroscopia FTIR, se encontraron absorciones que no pudieron ser atribuidas a ninguna especie. Se propuso la formación del cloruro de 2,2,3,3 tetracloropropilo (CTP),  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{C(O)Cl}$ .<sup>1,2</sup>

#### Resultados

Debido a la ausencia de datos vibracionales experimentales en la literatura, se realizó el estudio teórico de esta especie. En primer lugar se calculó la superficie de energía potencial (B3LYP/6-311++G\*\*) por variación simultánea de ángulos de torsión  $\tau_1$  O=C-C-C y  $\tau_2$  C-C-C-H. Los mínimos de la superficie fueron posteriormente optimizados y se modelaron los espectros IR. La molécula presenta dos conformaciones en equilibrio: *gauche-gauche* (57 %) y *syn-gauche* (43 %).



**Figura 1.** a) Superficie de energía potencia del CTP; b) Confórmeros del CTP; c) Espectros IR teóricos de los confórmeros del CTP.

#### Conclusiones

Los espectros calculados permitieron la asignación del espectro IR experimental a la especie  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{C(O)Cl}$ , como producto de fotólisis del cloruro de dicloroacetilo en fase gaseosa.

**Agradecimientos.** Al CONICET, la UNLP (UNLP-11/X822) y la ANPCyT (PICT 2014-3266).

#### Referencias

- 1) Korhonen, I. O. O. *J. Chromatogr.* **1981**, 213, 63.
- 2) Laato, H.; Hautoniemi, L. *Suomen Kem.* **1968**, 41, 266.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTABILIDAD DEL MODO DE REVERSIÓN WAVE EN NANOTUBOS FERROMAGNÉTICOS DE PERMALLOY EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN DE SUS DIAMETROS

Arciniegas Jaimes Diana M.<sup>1</sup>, Broens Martín<sup>1</sup>, Escrig Juan<sup>2,3</sup>, Saavedra Eduardo<sup>2,3</sup> y Bajales Luna Noelia<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> CONICET-UNC, IFEG-FAMAF, Av. Medina Allende s/n, 5000, Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup> Universidad de Santiago de Chile, Dpto. de Física, 9170124, Santiago, Chile.

<sup>3</sup> CEDENNA, 9170124, Santiago, Chile.

diana.arciniegas@unc.edu.ar

#### Introducción

Recientemente se ha mostrado que cuando un nanotubo (NT) de Permalloy ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ) es expuesto a un campo magnético externo, perpendicular a su eje de fácil magnetización, exhibe un modo de reversión de la magnetización denominado *wave* [1, 2]. Éste se caracteriza por presentar curvas de histéresis compuestas por dos triángulos opuestos, los cuales se evidencian para ciertos parámetros geométricos, tales como el diámetro externo,  $d$ , diámetro interno,  $a$ , longitud,  $L$ , y espesor de pared,  $dw$ . En este trabajo, se profundiza el estudio mediante simulaciones micromagnéticas, explorando la estabilidad del modo *wave* [2] de un NT de Py en función del parámetro  $\beta$  ( $\beta = a/d$ ).

#### Resultados

En la Figura 1 se muestran curvas de histéresis normalizadas a la magnetización de saturación, obtenidas para distintos valores de  $\beta$ , manteniendo  $d$  y  $L$  fijos en 100 nm y 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente [1,2]. Se observa que las curvas presentan la forma característica del modo *wave*, exhibiendo un comportamiento no monótono de la coercitividad como función del espesor de la pared del tubo, para los valores de  $\beta$  analizados.

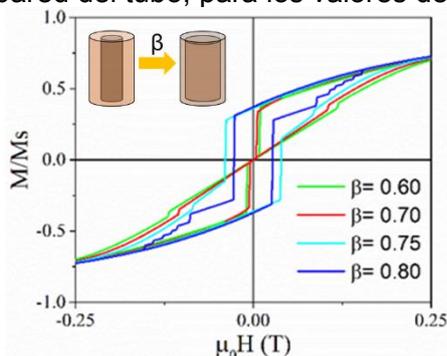


Figura 1: Curvas de histéresis normalizadas para  $\beta = 0.60, 0.70, 0.75$  y  $0.80$ .

#### Conclusiones

El modo *wave* sigue operativo para valores de  $\beta$  menores y mayores al reportado ( $\beta = 36/50 = 0,72$ ) [2]. El presente estudio, el cual aporta al entendimiento de NTs modulados, se encuentra en actual desarrollo para otros valores de  $\beta$ .

- 1) S. Raviolo *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.* **2020**, 497, 165944.
- 2) Arciniegas Jaimes *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.* **2021**, 523, 167578.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ADSORCIÓN DE CIPROFLOXACINA EN NANOARCILLA DE MONTMORILLONITA: UN ESTUDIO ESTRUCTURAL Y TERMODINÁMICO DE DINAMICA MOLECULAR

Arias Juan Marcelo<sup>1,3\*</sup>, Zerpa Georgina María Luz<sup>1,3</sup>, Bermúdez José María<sup>1,2</sup>, Mercado Adela Isabel Guadalupe<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI), Universidad Nacional de Salta – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Av. Bolivia 5150, Salta Capital 4400, Argentina. <sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Salta Capital 4400, Argentina. <sup>3</sup>Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Salta Capital 4400, Argentina  
\*[jmarias@unsa.edu.ar](mailto:jmarias@unsa.edu.ar); [marceloariasqca@gmail.com](mailto:marceloariasqca@gmail.com)

**Introducción:** La ciprofloxacina (CIP) es uno de los antibióticos de amplio espectro pertenecientes a la familia de las fluoroquinolonas que se utilizan ampliamente en el tratamiento de infecciones en los sistemas urinario, digestivo y respiratorio. La CIP es una molécula anfótera que puede estar en forma ionizada o neutra en solución dependiendo del pH y la naturaleza del medio. El uso indiscriminado de los antibióticos ha generado la aparición de una elevada resistencia microbiana, lo que constituye un grave problema de salud pública. Esto ha impulsado la I+D de nuevas plataformas portadoras de fármacos para mejorar la eficacia de los antibióticos, tales como las arcillas. En este contexto, el objetivo del trabajo fue estudiar a nivel molecular el proceso de adsorción de CIP en nanoarcillas de montmorillonita (MMT) influenciada por su química ácido-base, a valores de pH fisiológicos relevantes a pH 5.0 y pH 7.0. Además, se evaluó el efecto ocasionado por el cambio en el tipo de catión monovalente a divalente utilizando Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup>, Na-MMT y Ca-MMT respectivamente.

**Resultados:** Los resultados estructurales obtenidos revelaron para los sistemas sin CIP la formación de tres capas de hidratación bien definidas tanto para Na-MMT como Ca-MMT en la superficie de la arcilla y la presencia de CIP tanto en su estado zwitterionico (<sup>±</sup>CIP<sup>±</sup>) como cargado positivamente (<sup>+</sup>CIP) altera esta organización, ubicándose en la región de la primer capa de hidratación. Los resultados termodinámicos indicaron que la especie <sup>+</sup>CIP se adsorbe más fuertemente que <sup>±</sup>CIP<sup>±</sup>. Para la adsorción de <sup>+</sup>CIP en Na-MMT obtuvimos  $-7.67 \pm 0.091$  Kcal mol<sup>-1</sup> y  $-8.15 \pm 1.96$  Kcal mol<sup>-1</sup> en Ca-MMT y para la adsorción de <sup>±</sup>CIP<sup>±</sup> en Na-MMT  $-2.28 \pm 0.35$  Kcal mol<sup>-1</sup> y de  $-2.34 \pm 0.91$  Kcal mol<sup>-1</sup> para Ca-MMT.

**Conclusiones:** Una mejor comprensión a nivel molecular del proceso de adsorción de antibióticos en MMT puede ayudar a interpretar los datos experimentales, a mejorar el diseño experimental y, en última instancia, a mejorar la eficiencia de los materiales empleados.

#### Referencias

- 1) Veclani, D., Melchior, A., *J. Mol. Liq.* **2020**, 298, 111977..



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO QSAR DE LA TOXICIDAD AGUDA EN LA LOMBRIZ *EISENIA FOETIDA*

Daniel O. Bennardi, José F. Aranda y Pablo R. Duchowicz.

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Diag. 113 y 64, C.C. 16, Sucursal 4, 1900 La Plata, Argentina

[jfaranda10@gmail.com](mailto:jfaranda10@gmail.com); [pabloducho@gmail.com](mailto:pabloducho@gmail.com)

Los plaguicidas se utilizan ampliamente en la agricultura para la protección de las plantas y para aumentar los rendimientos de producción y la calidad de los productos agrícolas. Sin embargo, tienen una gran desventaja, la toxicidad. Las lombrices de tierra (*Eisenia foetida*) han sido utilizadas como bioindicadores para la evaluación de la toxicidad aguda de los plaguicidas en los ecosistemas terrestres. Lamentablemente, la determinación experimental de la toxicidad requiere un tiempo considerable, es costosa y genera un dilema ético (demandas para reducir o abolir las pruebas en animales). El uso de métodos predictivos basados en herramientas computacionales es una opción rápida, económica y ética para evaluar la toxicidad de los plaguicidas en animales. Estos métodos comprenden las relaciones cuantitativas estructura-propiedad (QSAR). En este trabajo realizamos un estudio QSAR con el fin de predecir la toxicidad aguda de los plaguicidas en *Eisenia foetida*.

Los datos de toxicidad experimentales fueron obtenidos de la base de datos de propiedades de pesticidas (PPDB) desarrollada en la Universidad de Hertfordshire (1). Se dibujaron las estructuras moleculares con ACD/ChemSketch (formato MDL mol V2000). Los descriptores moleculares no conformacionales se calcularon mediante los programas PaDEL, Recon, Mold2, DataWarrior y QuBiLS-MAS. Tras la exclusión de los descriptores vacíos, linealmente dependientes y de valores únicos se obtuvieron un total de 2055 variables estructurales. Se efectuó la partición del conjunto molecular (58 moléculas) en tres subconjuntos: calibración, validación y predicción. Se llevaron a cabo regresiones lineales QSAR de 1-5 descriptores, mediante un algoritmo matemático, el Método de Reemplazo (2). Se encontró un modelo de regresión lineal de 4 descriptores que poseía los mejores resultados de validación. Posteriormente se utilizó este modelo para predecir la toxicidad de 21 plaguicidas cuyos valores experimentales eran no verificados o menos confiables. Las predicciones fueron por lo general próximas a los valores reportados no verificados.

Por lo tanto se consiguió establecer un modelo QSAR predictivo de 4 descriptores no conformacionales para la toxicidad aguda de pesticidas evaluada en la lombriz *Eisenia foetida*. Esto constituye una guía QSAR valiosa para la búsqueda de estructuras con valores determinados de toxicidad.

#### Referencias

- 1) <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm> (último acceso 23/2/2021)
- 2) Duchowicz, P., Castro, E., Fernández, F., *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.*, **2006**, 55, 179-192.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### OPTIMIZACIÓN QM/MM CON ACOPLAMIENTO CUÁNTICO: INTERACCIONES ANFITRIÓN-HUÉSPED EN CRISTALES DE P-TERFENILO DOPADOS CON PENTACENO

Bertoni Andrés Ignacio<sup>1\*</sup>, Sánchez Cristián Gabriel<sup>1</sup> y Horsfield Andrew<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB-CONICET), Universidad Nacional de Cuyo, Padre Jorge Contreras 1300, Mendoza 5502, Argentina.

<sup>2</sup> Department of Materials and Thomas Young Centre, Imperial College London, South Kensington Campus, London, SW7 2AZ, United Kingdom.

\* [abertoni@mendoza-conicet.gob.ar](mailto:abertoni@mendoza-conicet.gob.ar)

Los cristales de p-terfenilo dopados con pentaceno son sistemas anfitrión-huésped muy estudiados por ser un componente clave para dispositivos MASER capaces de operar a temperatura ambiente<sup>1</sup>. Charlton et. al<sup>2</sup> mostraron que el modelado implícito del cristal anfitrión no es suficiente para explicar el corrimiento al rojo observado para las primeras excitaciones singlete-singlete del huésped pentaceno. Sin embargo, incluir el cristal explícito en cálculos puramente cuánticos es muy costoso computacionalmente. Una alternativa es emplear un esquema híbrido QM/MM que combine la precisión de la mecánica cuántica (QM) con el reducido costo computacional de la mecánica molecular (MM). En este trabajo, presentamos un nuevo esquema para cálculos híbridos QM/MM que difiere de esquemas tradicionales, como ONIOM, en cuanto considera el acople cuántico entre la molécula huésped y la primera capa de moléculas del anfitrión. El esquema propuesto emplea Tight-Binding basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFTB) y el campo de fuerzas clásico OPLSaaM, con el fin de optimizar la geometría de un cristal de p-terfenilo dopado con pentaceno. Estos resultados son luego comparados con el esquema ONIOM de dos capas.

A diferencia de lo que se observa para ONIOM, la estructura optimizada por el esquema propuesto exhibe distancias interatómicas que son menores a la suma de los radios de van der Waals de los átomos involucrados, lo que sugiere la existencia de interacciones enlazantes entre los fragmentos. Creemos que tales interacciones implican el intercambio de electrones a través de la región intermolecular, dando lugar a los cambios detectados en la carga neta de los anillos aromáticos interactuantes con respecto al huésped en el vacío. La extensión de la nube electrónica del dopante hacia la región intermolecular explicaría el corrimiento al rojo que se observa para algunos picos del espectro de foto-absorción que se simuló para pentaceno en la configuración que exhibe interacciones anfitrión-huésped. El efecto del huésped explícito en los excitones del pentaceno sólo se observó para la configuración optimizada por el esquema de acople cuántico y no para la estructura de mínimo que genera el esquema tipo ONIOM.

#### Referencias

<sup>1</sup> M. Oxborrow, J. Breeze, N. Alford, Nature 488, 353, 2012.

<sup>2</sup> R. Charlton, R. Fogarty, S. Bogatko, T. Zuehlsdorff, N. Hine, M. Heeney, A. Horsfield, P. Haynes. The Journal of Chemical Physics 148, 104108, 2018.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ADSORCIÓN DEL MACROPÉPTIDO DE LA CASEÍNA SOBRE UN SUSTRATO CARGADO: EL IMPACTO DE LA REGULACIÓN DE LA CARGA.

Pablo M. Blanco<sup>1\*</sup>; Micaela M. Achetoni<sup>2</sup>; María F. Baieli<sup>3</sup>; Claudio F. Narambuena<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Hlavova 8, 128 00 Prague 2, Czech Republic.

<sup>2</sup> Universidad Tecnología Nacional & Grupo Bionanotecnología y Sistemas Complejos. (CONICET), Facultad Regional San Rafael, Argentina. Av. General Urquiza 314 C.P.:5600, San Rafael, Mendoza, Argentina.

<sup>3</sup> Universidad de Buenos Aires & Instituto de Nanobiotecnología (CONICET-UBA), Facultad de Farmacia y Bioquímica, Buenos Aires, Argentina.

\*blancoapa@natur.cuni.cz

#### Introducción

El macropéptido de la caseína (CMP) constituye entre 20-25% de las proteínas totales en el suero láctico. Contiene un bajo contenido de aminoácidos aromáticos, permitiendo su uso como suplemento alimentario para pacientes de la fenilcetonuria.<sup>[1]</sup> El CMP puede ser purificado desde el suero láctico mediante el uso de técnicas cromatográficas con sustratos de quitosano.<sup>[2]</sup> En la superficie del sustrato hay una cantidad significativa de grupos cargados, causando la adsorción de la proteína sobre el sustrato, permitiendo su purificación. El CMP no presenta una estructura definida en solución,<sup>[3]</sup> lo que permite reproducir sus propiedades fisicoquímicas mediante modelos de grano grueso.<sup>[4]</sup> En este trabajo, se estudia la adsorción del CMP sobre un sustrato cargado. Siguiendo la metodología establecida para estudios similares en polielectrolitos débiles,<sup>[5]</sup> se utiliza un modelo de grano grueso que incluye las interacciones electrostáticas, volumen excluido y regulación de la carga de los grupos ácido/bases débiles del CMP.

#### Resultados

En ausencia del sustrato cargado, la curva de titulación del CMP presenta un punto isoeléctrico (pI) alrededor de 3,6 unidades de pH, en consonancia con los valores de referencia en la literatura.<sup>[1]</sup> Se estudia la cantidad de CMP adsorbido  $\Gamma^{\text{ads}}$  en sustratos con carga positiva  $\sigma_s > 0$  o negativa  $\sigma_s < 0$ . Cuando  $\sigma_s > 0$ , se observa que el CMP se adsorbe sólo en condiciones de pH por encima de su pI. Al aumentar  $\sigma_s$  o disminuir la concentración de sal añadida ( $c_s$ ), aumenta  $\Gamma^{\text{ads}}$  en el sustrato. Sin embargo, para  $\sigma_s < 0$  se observa que aumentar  $\sigma_s$  o disminuir  $c_s$  causa que el CMP se adsorba en el sustrato para valores del pH más bajos, llegando a adsorberse en ambos lados de su pI.

#### Conclusiones

La regulación en la carga del CMP en presencia del sustrato cargado tiene un impacto significativo en su adsorción. Es posible adsorber el CMP por debajo de su pI incluso cuando  $\sigma_s < 0$ , lo que permite el desarrollo de nuevas estrategias para su purificación.

#### Referencias

- 1) Sharma, R. *et al.*, *Dairy science & technology*, **2013**, 93(1), 21-43.
- 2) Baieli, M. F. *et al.*, *Biotechnology progress*, **2017**, 33.1, 171-180.
- 3) Theillet, F. X. *et al.*, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 6661-6714.
- 4) Hyltegren, K.; Skepo, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 494, 266-273.
- 5) Narambuena, C. F. *et al.*, *Polymer*, **2021**, 212, 123170.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISIQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TEÓRICO DE LA FUNCIÓN CATALÍTICA DE RESIDUOS ALTAMENTE CONSERVADOS EN EL SITIO ACTIVO DE LAS ENZIMAS FOSFATASAS ALCALINAS

Borosky Gabriela Leonor

INFIQC, CONICET y Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, Córdoba (5000), Argentina  
gborosky@fcq.unc.edu.ar

#### Introducción

Las fosfatasa alcalinas constituyen una familia de metaloenzimas presentes en prácticamente todos los seres vivos [1]. Catalizan la hidrólisis de monoésteres de fosfato, generando fosfato inorgánico y un alcohol [2]. La comparación de las secuencias de aminoácidos de fosfatasa alcalinas de distintas especies demostró una significativa conservación de los residuos del sitio activo y zonas adyacentes [3].

#### Resultados

Se estudió el rol de los aminoácidos más relevantes presentes en el sitio activo de esta familia de enzimas mediante cálculos mecánico-cuánticos, empleando como modelo a la fosfatasa alcalina placentaria humana (PLAP). A partir de la estructura cristalográfica informada en bibliografía, se representó el sitio activo de la PLAP utilizando el método ONIOM (QM:QM), estimándose el efecto de la constante dieléctrica del entorno enzimático con el método de solvatación continua IEFPCM. Se evaluó la energética de las diferentes etapas del mecanismo catalítico, tanto desde el punto de vista termodinámico (energías de reacción) como cinético (energías de activación). Se cuantificó la contribución de los residuos analizados a la velocidad de reacción a través de la generación computacional de las correspondientes proteínas mutantes y la determinación de las respectivas eficiencias catalíticas.

#### Conclusiones

Las barreras de energía calculadas reprodujeron apropiadamente los valores experimentales de actividad enzimática reportados en literatura. De esta manera, el análisis energético y estructural de los puntos estacionarios caracterizados sobre las superficies de energía potencial permitió lograr un mejor entendimiento del rol que desempeñan los residuos estudiados en el mecanismo de catálisis.

#### Referencias

- 1) McComb, R. B., Bowers, G. N., Posen, S., en: *Alkaline Phosphatases*, **1979**, Plenum Press: New York, pp 986-989.
- 2) Schwartz, J. H., Lipmann, F., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1961**, 47, 1996-2005.
- 3) Kim, E. E., Wyckoff, H. W., *Clin. Chim. Acta*, **1990**, 186, 175-178.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIOS DFT DE RECEPTORES SELECTIVOS DE IONES METÁLICOS USANDO DERIVADOS DE CALIX[4]ARENO

Cabana Nancy<sup>1</sup> y Quaino Paola<sup>2</sup>.

Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL), FIQ-UNL, Santiago del Estero 2829,  
Santa Fe, Argentina  
ncabana@santafe-conicet.gov.ar

**Introducción.** Es ampliamente conocido que los derivados de los calix[4]arenos son moléculas particularmente aptas para el diseño racional de electrodos selectivos de iones dado a sus diferentes tamaños de anillos; tienen una cavidad apolar y bordes revestidos con restos polares que los hacen ligeramente solubles en soluciones acuosas. Así, soportados sobre sustratos metálicos, se puede evaluar la adsorción y la selectividad de estas estructuras [1,2].

**Resultados.** El presente trabajo pretende contribuir a la investigación de estos materiales derivados de calix[4]areno realizando cálculos de primeros principios utilizando el código VASP. Este programa se enmarca en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) dentro de la teoría de la funcional de la densidad (DFT). Se pudo evaluar la afinidad de la unión endo del cono del p-terbutylcalix[4]areno (TBC4) respecto a los metales Cr, Ni y Cd en fase gas. Se presenta un análisis termodinámico y cinético. Para este último se consideraron los posibles caminos de reacción correspondientes a la inserción de cada metal en el TBC4. Posteriormente, se estudió el anclaje del TBC4 sobre una superficie de Au(100) y se evaluó la inserción de los metales sobre este material híbrido -TBC4-Au(100). Se analizaron las modificaciones producidas en la geometría, propiedades electrónicas y magnéticas del sistema -metal/TBC4-Au(100)-, y la potencialidad del TBC4-Au(100) para ser considerado como posible material de electrodo selectivo de iones.

**Conclusiones.** Se presentan las modificaciones observadas respecto a los conos de TBC4 en fase gas y luego adsorbidos sobre una superficie de Au(100), donde se analiza el efecto de la inserción de los metales Cr, Ni y Cd y del efecto de la presencia del soporte en el proceso de inserción. Nuestros resultados muestran que la inserción de todos los metales estudiados es energéticamente favorable y que genera cambios estructurales en el cono tanto en fase gas como soportado. En algunos casos, se observa una modificación en las propiedades de los conos, debido a una transferencia de carga desde metal hacia el TBC4, y la preferencia de Ni y Cr a enlazarse en la pared del TBC4 a diferencia del Cd.

#### Referencias

- 1) Valluru, G.; Rahman, S.; Georghiou, P. E.; Dawe, L. N.; Alodhayb, A. N.; Beaulieu, L. Y. *New J. Chem.* **2014**, 38, 5868–5872.
- 2) Zeng, X.; Ma, J.; Luo, L.; Yang, L.; Cao, X.; Tian, D.; Li, H. *Org. Lett.* **2015**, 17, 2976–2979.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN DE ADITIVOS ORGÁNICOS EN MATRICES DE POLIETILENO MEDIANTE DINÁMICAS MOLECULARES

Cammarata María del Mar<sup>1</sup>, Palazzo Guido<sup>2</sup>, Kindsvater Ricardo<sup>2</sup>, Torres Vanesa<sup>2</sup>;  
Contin Mario D.<sup>3</sup>, Negri R. Martín<sup>1</sup> y Factorovich Matías<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INQUIMAE-UBA-CONICET Ciudad Universitaria Pabellón 2 C1428EHA CABA

<sup>2</sup>Ampacet South America S.R.L. Descartes 3947 B1667 Tortuguitas, Prov. de Bs. As.

<sup>3</sup>Dpto. de Tecnología Farmacéutica, FFyB UBA Junín 954/6 C1113AAD CABA.

[mdmcammarata@qi.fcen.uba.ar](mailto:mdmcammarata@qi.fcen.uba.ar)

#### Introducción

Se utilizaron dinámicas moleculares (DM) de tipo *coarse-grained* (Martini FF – GROMACS) para estudiar la difusión de aditivos migratorios en una matriz de polietileno lineal (PE). Para ello se caracterizó primero la autodifusión del polímero, seguido de la difusión de alcanos lineales en la matriz polimérica.

#### Resultados

La matriz de PE se equilibró por un procedimiento de annealing. La autodifusión de los centros de masa de las cadenas del polímero (rango 298 K a 620 K) presentó comportamiento tipo Arrhenius (Figura 1a) con una energía de activación de  $(21 \pm 2)$  kJ/mol, coherente con la informada en literatura (1) de 19.5 kJ/mol.

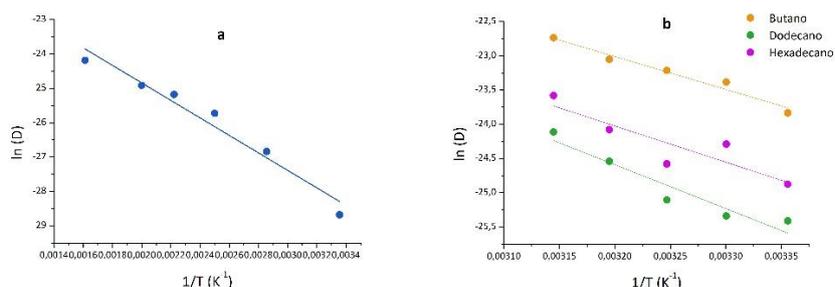


Figura 1. Gráficos de Arrhenius de los coeficientes de difusión de a) polietileno (autodifusión) b) Tres de los alcanos lineales estudiados.

Se estudió la difusión de alcanos lineales de 4, 8, 12, 16 y 18 átomos de carbono en PE en el rango de 298 K a 318 K. Para todos se observó comportamiento tipo Arrhenius (Figura 1b) con valores de D (coeficiente de difusión) en el orden de  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s.

Se parametrizó un aditivo de uso industrial (erucamida) empleando Martini y se presentan resultados preliminares de su difusión en PE.

#### Conclusiones

El método de DM permite un estudio adecuado de la difusión de moléculas en PE. Se obtuvieron valores de constantes difusionales y energías de activación para la difusión de diferentes compuestos orgánicos en matrices de PE.

#### Referencias

(1) Fleischer, *Polymer Bulletin*, **1984**, 11, 75-80.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EL DOMINIO C2B DE LA SINAPTOTAGMINA-1 ES UN REGULADOR CLAVE DE LA ESTABILIZACIÓN DE LOS POROS DE FUSIÓN.

Marcelo Caparotta<sup>a</sup>, Claudia N. Tomes<sup>ab</sup>, Luis S. Mayorga<sup>ab</sup>, Diego Masone<sup>bc</sup>.

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo (UNCuyo), Mendoza 5500, Argentina. mcaparotta@outlook.com

<sup>b</sup> Instituto de Histología y Embriología de Mendoza (IHEM) – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional de Cuyo (UNCuyo), Mendoza 5500, Argentina.

<sup>c</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Cuyo (UNCuyo), Mendoza 5500, Argentina. diego.masone@ingenieria.uncuyo.edu.ar

#### Introducción

La sinaptotagmina-1 (Syt1) es un sensor de baja afinidad de  $\text{Ca}^{2+}$  que se conecta y penetra la biomembrana para desencadenar fusión de vesículas y liberación de neurotransmisores. Contiene dos dominios C2 (C2A y C2B) con estructuras similares, ambos con lazos de unión de  $\text{Ca}^{2+}$ . Estos lazos controlan la penetración en las biomembranas que contienen fosfatidilserinas. Además, C2B es conocido por enlazar fosfatidilinositol 4,5 bifosfato (PIP<sub>2</sub>) de manera independiente al  $\text{Ca}^{2+}$ .

#### Resultados

Hemos desarrollado por primera vez una coordenada de reacción ( $\xi$ ) que induce la formación de un poro de fusión y hemos obtenido perfiles de energía libre.

Luego, expandimos el poro y comprobamos que permanece abierto en condiciones libres de restricción hasta los 1,1  $\mu\text{s}$  para las membranas solas, mientras que permanece estable por al menos 10  $\mu\text{s}$  para las membranas en presencia de un dominio C2B. Esta diferencia se aclara mediante la descripción de las interacciones lípido-proteína a nivel molecular. A partir de una función de distribución radial  $g(r)$  para cuantificar la coordinación de la región polibásica con las tres especies de lípidos en las bicapas (POPC, POPS, y POP2) como una función de la distancia ( $r$ ), notamos que la mayoría de los lípidos POP2 están en los alrededores ( $\sim 0,6\text{nm}$ ) de la región polibásica, señalando que KRLKKKTTIKK coordina fuertemente con los lípidos POP2.

Todas las simulaciones fueron realizadas con el software de dinámica molecular GROMACS-2018.3 bajo el modelo de grano grueso MARTINI. La energía libre fue calculada mediante la técnica de umbrella sampling.

#### Conclusiones

Hemos explorado el espacio de fases de la dinámica del poro de fusión a lo largo de (i) la curvatura de membranas, (ii) la fusión de membranas, y (iii) la nucleación usando una coordenada de reacción especialmente diseñada. Hemos demostrado que el dominio C2B de la sinaptotagmina-1 no tiene efecto en la formación del poro de fusión. Sin embargo, expandiendo el poro de fusión, hemos observado cuantitativamente que la región polibásica KRLKKKTTIKK en C2B maneja las interacciones lípido-proteína que inducen la formación de grupos de POP2, los cuales colectivamente estabilizan el poro de fusión expandido.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DISOCIACIÓN DE O<sub>2</sub> EN ALEACIONES AuIr: NUEVO ENFOQUE CATALÍTICO CÁLCULOS DE LOS PRIMEROS PRINCIPIOS PARA LA OXIDACIÓN DE CO

Cappellari Paula S.<sup>1</sup>, Soldano Germán J.<sup>1</sup> y Mariscal Marcelo M.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INFIQC, CONICET, Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba  
pcappellari@exa.unrc.edu.ar

#### Introducción

Las estructuras bimetalicas de IrAu se presentan como catalizadores ideales de la reacción  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ , denominada reacción de oxidación del CO (COOR),<sup>1</sup> un factor fundamental en COOR es la activación catalítica de O<sub>2</sub>.<sup>2</sup> En la que el O<sub>2</sub> se disocia en la superficie del catalizador (Fig. 1). En superficies de Au, esta vía conlleva un alto costo energético, mientras que en materiales basados en Ir se considera un proceso espontáneo. La sinergia establecida en aleaciones Au-Ir permite una mejora sustancial en la COOR.

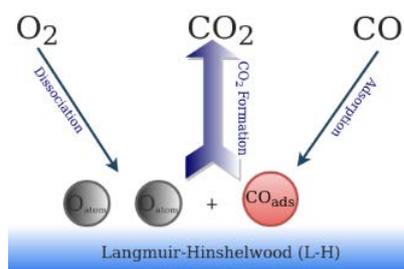


Figura 1. Esquema para la COOR a través de un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood

#### Resultados

En este trabajo, se emplea la teoría funcional de la densidad (DFT) para explorar la disociación de O<sub>2</sub>. Mediante un estudio de energías de adsorción se evalúan las superficies más estables para Ir, Au y IrAu. A través del método de banda elástica modificada (NEB) se estudia las energías de activación (E<sub>a</sub>) para la disociación de O<sub>2</sub>. Los resultados revelan que la disociación de O<sub>2</sub> mediada por la interfaz bimetalica en aleaciones de IrAu presenta una E<sub>a</sub> muy baja y en algunos casos es nula.

#### Conclusiones

La disociación de O<sub>2</sub> en Ir es espontánea y sin barrera energética, en contraste sobre la superficie de Au es activada. En la interfaz Ir-Au se encontró una nueva ruta de reacción cuya E<sub>a</sub> es considerablemente menor a sus contrapartes puras. Estos últimos resultados son propios y exclusivos de la aleación Ir-Au, manifestando la importancia de la sinergia catalítica de estos sistemas bimetalicos.

#### Referencias

- 1) Aguirre A., Barrios C. E., Aguilar-Tapia A., Zanella R., Baltanás M. A., Collins S. E., *Top Catal*, 59, **2016**, 347 -356.
- 2) Roldán A., Gónzales S., Ricart J. M., Illas F., *ChemPhysChem*, 10 (2), **2009**, 348–351.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



*aiifq*  
ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL PESTICIDA LINDANO ( $\gamma$ -EXACLOROCICLOHEXANO)

Castillo Ma. Victoria, Iramain Maximiliano, Manzur María E, Guzzetti Karina, Brandán Silvia A.

Cátedra de Química General, Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, Tucumán, Argentina. e-mail: [vitimol@hotmail.com](mailto:vitimol@hotmail.com)

**Introducción:** El compuesto  $\gamma$ -hexaclorociclohexano ( $\gamma$ -HCH), conocido como Lindano, es un plaguicida organoclorado que junto con sus isómeros se consideran contaminantes ambientales y causantes de diferentes patologías debido a su elevada toxicidad (1).

Con el fin de predecir y comparar las propiedades estructurales, electrónicas y topológicas de los isómeros alfa, beta, gama y delta del hexaclorociclohexano fueron optimizadas las cuatro estructuras teóricas (**Fig.1**) con el programa Gaussian 09 y el método híbrido B3LYP/6-311++G\*\*, tanto en fase gaseosa como en solución etanólica. Los efectos en solución fueron estudiados empleando los modelos PCM y SMD mientras que con los programas NBO y AIM2000 (**Fig.2**) se estudiaron las propiedades electrónicas y topológicas en aquellos dos medios.

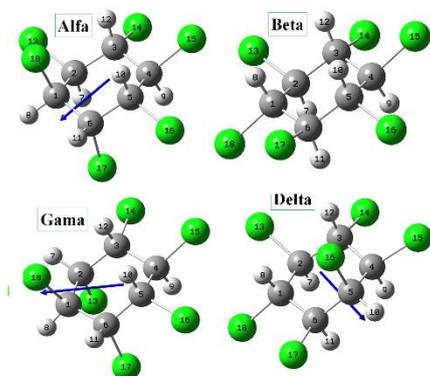


Figura 1

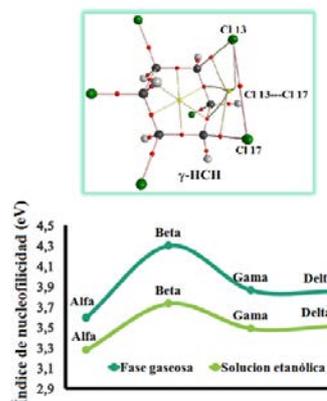


Figura 2

**Resultados:** Las simetrías de las especies alfa, beta, gama y delta resultaron  $C_2$ ,  $C_{2h}$ ,  $C_s$  y  $C_s$ , respectivamente. Los vectores de los momentos dipolares presentaron diferentes magnitudes y orientaciones teniendo el mayor valor el isómero gama. Se observaron mayores valores de densidad de carga electrónica sobre los anillos de los isómeros beta y gama mostrando el mayor número de interacciones intramoleculares el isómero gama. Los resultados obtenidos se compararon con un similar pesticida clorado, el Hexaclorobenceno (HCB).

**Conclusiones:** Los isómeros de HCH serían más reactivos en fase gas que en solución. La no planaridad de estos isómeros, disminuirían ligeramente su reactividad con respecto al HCB que, junto a su baja solubilidad en agua, justificarían su persistencia ambiental en el tiempo y su efecto nocivo en la salud humana.

#### Referencias:

- 1) National Toxicology Program, Department of Health and Human Services. Second Annual Report on Carcinogens (1981)
- 2) E.D. Glendening, et al, NBO 3.1; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin; Madison, WI, 1996.



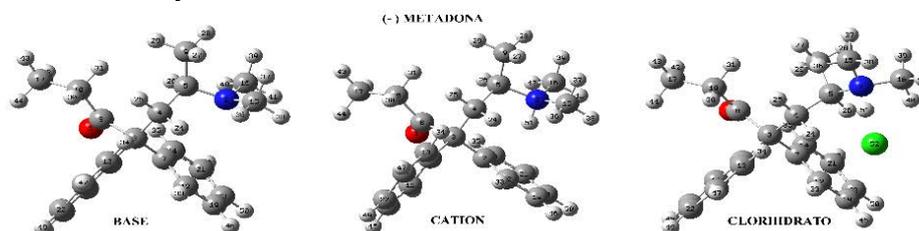
## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL DEL OPIOIDE SINTÉTICO: METADONA

Castillo María Victoria, Romano Elida, Guzzetti Karina, Brandán Silvia Antonia

Cátedra de Química General, Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioq., Qca y Fcia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, Tucumán, Argentina.  
[vitomol@htmail.com](mailto:vitolm@htmail.com)

**Introducción:** El compuesto 6-dimetilamino-4,4-difenil-3-heptanona, más conocido como metadona, es un opioide sintético ampliamente usado tanto en terapias de mantenimiento para personas con dependencia de opioides, así como analgésico. Estructuralmente, metadona presenta un carbono quiral, por lo que se espera que presente dos formas enantiómeras (+) y (-). Se realizaron cálculos teóricos, de los enantiómeros ( $\pm$ ) Metadona en sus tres formas base libre, catiónica y clorhidrato.



Se optimizaron sus estructuras en fase gas y en solución acuosa con el método híbrido B3LYP y los conjuntos de funciones base 6-31G\* usando el programa Gaussian 09. Se empleó el modelo PCM para predecir la energía de solvatación en solución acuosa mientras que las propiedades estructurales, electrónicas y topológicas fueron predichas con los programas NBO y AIM2000. La metodología SQMFF [1] y el programa Molvib [2] fueron usados para obtener sus campos de fuerza y realizar la completa asignaciones de sus espectros. Se compararon los resultados obtenidos con el fin de predecir la estabilidad y la reactividad de las diferentes formas en ambos medios.

**Resultados:** los estudios NBO revelan la estabilidad de las especies catiónica y clorhidrato de (-) metadona en ambos medios. Las especies catiónicas, en ambos medios, presentan mayores valores de energía de solvatación, GAP, índice de electrofilicidad, dureza global y nucleofilicidad global. Se observaron muy buenas concordancias entre los espectros experimentales y predichos.

**Conclusiones:** Tanto los estudios NBO como los descriptores globales predicen la estabilidad de las especies catiónicas en ambos medios. La especie clorhidrato sería la más reactiva en solución.

#### Referencias

- 1) G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 3093-3099
- 2) T. Sundius, *Vib. Spectrosc.*, **2002**, 29, 89-95.
- 3) R.A. Rudyk y col, *J.Sc. Res. Methodology*, **2018**, 10, 70-97.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA EN ENTORNO PYTHON PARA CÁLCULO DE ÍNDICES TOPOLÓGICOS MOLECULARES

Castillo Marcelo<sup>1</sup>, Villagra Nelson<sup>2</sup> y Soto Gabriel<sup>3</sup>.

<sup>1,2,3</sup> Departamento de Medicina, FCNyCS, <sup>2,3</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Ciudad Universitaria km4, Comodoro Rivadavia, Chubut (CP 9000)  
moc\_comodoro@yahoo.com.ar

**Introducción:** La topología molecular es una aplicación de la teoría de grafos utilizada para el estudio de la relación entre la estructura molecular y las propiedades de éstas. Se utiliza como una potente herramienta para diseñar nuevas drogas de uso medicinal como así también, otros tipos de estudios tales como predicción de espectros RMN de nuevos materiales y predicción de propiedades fisicoquímicas de nuevas moléculas de uso industrial. Con el fin de caracterizar una determinada molécula, se emplean los índices topológicos. Estos índices son valores que se calculan explotando la estructura del grafo formado a partir de la estructura química de la molécula. En esta representación, los átomos se representan con puntos (nodos), exceptuando los átomos de hidrógeno. Una vez calculados los índices, se establecen correlaciones entre estos índices y las propiedades moleculares, para ello se emplean ajustes de modelos usando mínimos cuadrados. La tarea de hallar los distintos caminos (subgrafos) para luego calcular los distintos índices topológicos es muy ardua y puede llevar mucho tiempo debido a la complejidad de la estructura de los compuestos. En la actualidad no se dispone de ningún software libre que nos permita el cálculo de dichos índices. Se buscó un programa que calcule índices moleculares en internet sin resultados positivos por lo que motivó este trabajo conjunto Matemático-Químico. Potencialmente dicha herramienta ayudaría a los químicos, bioquímicos y farmacéuticos a desarrollar nuevas drogas cuidando la economía y medio ambiente.

**Resultados:** Se probó el código en entorno Python con 12 moléculas (Butanol, 2-Metilpropano, Etanol, Fenol, Trietilamina, Cloroetanol, 1,3-Butadieno, 2-Metilbutano, ácido Propanoico, Acetofenona, Dibutileter y Piridina) que presentaban distintas complejidades geométricas, moléculas ramificadas, heterociclos combinación de ambas estructuras. Los índices de tipo Randic,  ${}^1\chi^v$ ,  ${}^2\chi$  y  ${}^2\chi^v$  obtenidos, se contrastaron frente a los valores del trabajo de Galvez [1], presentaron un error promedio de 0% a excepción de dos moléculas que no coinciden con los publicados en [1] pero si con los datos calculados manualmente.

**Conclusiones:** Se pudo desarrollar código que puede calcular los índices topológicos hasta un grado de n-1 permitiendo resolver rápidamente grafos moleculares y brindando una herramienta fácil de emplear y de libre acceso desarrollado en época de pandemia por la Universidad Pública.

#### Referencias

- 1) Álvarez, J. G., & Domenech, R. G. *Real Academia Nacional de Farmacia*, España, **1994**, 357-386.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EL TAMAÑO IMPORTA? INFLUENCIA DE FUNCIONALES Y BASES EN PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE POLIPIRIDINAS DE RUTENIO CALCULADAS POR TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

Juan P. Cavalieri,<sup>1,2</sup> Luis M. Baraldo<sup>1,2</sup> y German E. Pieslinger<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> UBA, FCEN, DQIAyQF, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> CONICET, INQUIMAE, Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup> CONICET, IQUIFIB, Buenos Aires, Argentina.

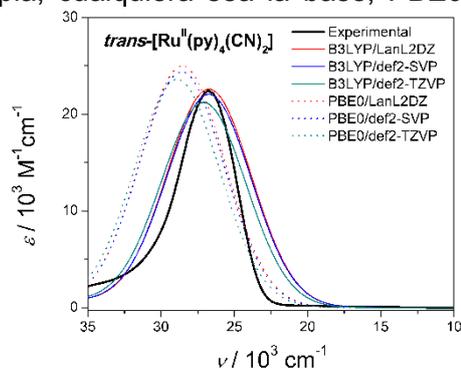
pieslinger@qi.fcen.uba.ar

Durante las últimas cuatro décadas, se han desarrollado numerosas estrategias computacionales para la simulación de espectros electrónicos. En particular, las propiedades electrónicas de los complejos de metales de transición han sido de gran interés debido a la relevancia química de estos en diversos campos, desde la medicina hasta el diseño de materiales. Bajo esta perspectiva, los métodos químico-cuánticos presentan numerosas ventajas y han ayudado notablemente a asignar espectros experimentales. Sin embargo, las herramientas disponibles a menudo demandan mucho tiempo de cálculo y, en general, requieren una elección cuidadosa de los parámetros computacionales.<sup>[1,2]</sup>

En este trabajo, evaluamos la performance de dos populares funcionales (B3LYP y PBE0) combinados con distintas bases (LanL2DZ, SDD, 6-31G\*\*, def2-SVP, def2-TZVP) en el cálculo de las propiedades electrónicas de la familia de polipiridinas de rutenio: *trans*-[Ru<sup>II</sup>(CN)<sub>2</sub>] con L = piridina, 4-metoxipiridina y 4-dimetilaminopiridina, utilizando métodos basados en la teoría funcional de la densidad (DFT).

Para cada combinación de funcional y base, se optimizaron las geometrías a partir de las estructuras de RX. Una vez confirmado que se trataban de mínimos locales, se utilizaron las estructuras resultantes para calcular la espectroscopía electrónica de cada complejo.

Los parámetros estructurales obtenidos a través de cada método resultaron muy similares, por lo que no se justifica el uso de bases muy completas a la hora de optimizar este tipo de sistemas. Respecto a la espectroscopia, cualquiera sea la base, PBE0 tiende a sobreestimar la energía de las transiciones tanto respecto a B3LYP como a los resultados experimentales. Dentro de un mismo funcional, el cambio de base no muestra una clara tendencia. Sorprendentemente, B3LYP/LanL2DZ presentó el mejor compromiso entre precisión y costo computacional por más que incluya la base más pequeña entre las exploradas. Este nivel de teoría parece ser el método ganador para analizar la espectroscopía de esta clase de complejos.



[1] P. Verma, D. G. Truhlar, *Trends Chem.* **2020**, 2, 302–318.

[2] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 289–320.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EVALUACIÓN TERMOQUÍMICA DE ESPECIES DE INTERÉS ATMOSFÉRICO QUE CONTIENEN AZUFRE

Chacón Claudia<sup>1</sup>, Badenes María P.<sup>1</sup> y Bracco Larisa L.B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, 1900, La Plata, Argentina.

[claudiachacon@inifta.unlp.edu.ar](mailto:claudiachacon@inifta.unlp.edu.ar)

**Introducción:** Los compuestos orgánicos volátiles de azufre se pueden formar tanto mediante procesos antropogénicos, como por medio de procesos geoquímicos y biológicos. Estos compuestos cumplen un papel de gran importancia en diferentes procesos atmosféricos relacionados con el calentamiento global, las lluvias ácidas y la formación de nubes. Uno de los compuestos azufrados más abundantes es el sulfuro de dimetilo (DMS), que se emite a la atmósfera principalmente desde los océanos [1].

La oxidación en fase gaseosa de DMS ocurre a través de la formación de radicales  $\text{CH}_3\text{SO}_x$  ( $x = 0-3$ ). Estos intermediarios, al tener una vida media corta, dificultan la medición de diferentes parámetros cinéticos y termoquímicos de manera experimental, como lo son por ejemplo sus entalpías de formación. Por otra parte, se conoce que los métodos teóricos han alcanzado en los últimos años precisiones comparables a los estudios experimentales más rigurosos y que permiten predecir parámetros, propiedades y magnitudes de especies que muchas veces no se pueden determinar experimentalmente.

**Resultados:** En esta comunicación, se presenta una estimación teórica de las entalpías de formación estándar a 298 K de los radicales  $\text{CH}_3\text{SO}_x$  ( $x = 0-3$ ), ya que existe muy poca información al respecto en la bibliografía especializada. Para ello se realizó la determinación por medio de dos métodos diferentes: por un lado se estimaron mediante energías de atomización y, por otro se derivaron a partir de reacciones isodésmicas. En particular, se emplearon funcionales de la densidad híbridos como, B3LYP, BMK y M06-2X, acoplados al conjunto de bases extendido 6-311++G(3df,3pd). Los valores de entalpías preliminares promedio derivados de reacciones isodésmicas a los dos últimos niveles, se muestran en la tabla (en kcal/mol).

COMPUESTO	$\Delta H_f$
$\text{CH}_3\text{SO}$	-17,8
$\text{CH}_3\text{SOO}$	18,8
$\text{CH}_3\text{S(O)O}$	-54,4
$\text{CH}_3\text{SOOO}$	-19,0
$\text{CH}_3\text{SO}_3$	-73,2

**Conclusión:** Los resultados preliminares muestran una gran concordancia con los datos accesibles en bibliografía, logrando mejorar los errores asociados a los mismos y estimar aquellos para los cuales no se disponía de información [2].

#### Referencias:

[1] Barnes, I.; Hjorth, J.; Mihalopoulos, N., *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 940-975.

[2] Burkholder, J. B. et al. "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 19," JPL Publication 19-5, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, **2019** <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO CATALÍTICO DE IONES CLORURO EN LA DEPOSICIÓN DE IONES $\text{Cu}^{2+}$

Colombo Estefanía<sup>1</sup>, Belletti Gustavo<sup>1</sup> y Quaino Paola<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química Aplicada del Litoral, IQAL (UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina  
ecolombo@fiq.unl.edu.ar

La deposición de metales constituye una etapa clave para los procesos electroquímicos, por lo que conocer de manera detallada los mecanismos que gobiernan esta etapa resulta de gran interés, principalmente debido a su aplicación en dispositivos tan cotidianos como ser las baterías. Si bien existe bibliografía al respecto, ninguna de ellas ahonda en el conocimiento de la cinética de deposición de iones multivalentes, la cual tiene lugar mediante una serie de etapas de un electrón.

Por otra parte, es importante considerar el efecto del solvente en las celdas electrolíticas. Debido a la solvatación, los iones deben reducir su carga efectiva para lograr acercarse a la superficie del electrodo, y esto se logra por ejemplo mediante la formación de complejos. Por este motivo, se suele utilizar aditivos que aceleren la reacción, como ser el empleo de soluciones electrolíticas conteniendo cloruros, que favorezcan la formación de estos complejos.

Con el objetivo de modelar lo que ocurre en las celdas electrolíticas en estos casos, en el presente trabajo se estudió la formación de complejos de iones de Cu y Cl en solución acuosa y su deposición sobre superficies de Cu(100). Combinando simulaciones MD con cálculos DFT hemos investigado el par  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  en soluciones que contienen iones cloruro, con el fin de evaluar su efecto en la cinética de la reacción.

Es así que se verificó la estabilidad en la formación de varios complejos de cloruro de cobre en la solución electrolítica, y se estimó el mecanismo de deposición mediante el análisis del potencial de fuerza media de estos complejos moviéndose desde el seno de la solución hacia las superficies electródicas.

Adicionalmente se calcularon los coeficientes de transmisión electrónica para las cuplas redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  y  $[\text{CuCl}_2]/[\text{CuCl}_2]^-$ , en el marco de la teoría moderna de transferencia de carga en medios condensados. Los resultados obtenidos confirman el efecto catalítico del los  $\text{Cl}^-$ , ya que se encontró que la relación de las constantes de velocidad de deposición calculadas para  $[\text{CuCl}_2]/[\text{CuCl}_2]^-$  y  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  difieren en más de dos órdenes de magnitud.

Como conclusión del presente estudio se confirma el efecto catalítico de cloruros en la deposición de iones de cobre, y se observa que, sorprendentemente, la presencia de cloruro tiene un pequeño efecto sobre el potencial de fuerza media cuando se aproxima un ion de cobre a un electrodo. A su vez se muestra que el primer paso de transferencia electrónica se produce en un casi régimen adiabático para ambos reactivos.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### IMPACTO DEL MATERIAL PARTICULADO DISCRIMINADO EN FRACCIONES EN CÓRDOBA DURANTE UN EPISODIO DE INCENDIOS

Conto Echeverria Guido, Lanfri Lucía, Toselli Beatriz y Palancar Gustavo.

INFIQC-CONICET / Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba X5000HUA, Argentina.  
guido.echeverria@unc.edu.ar

**Introducción:** los incendios producidos en cada invierno en las sierras de Córdoba son una de las causas principales del aumento del material particulado (PM) en la ciudad de Córdoba. Muchos de estos incendios son de origen antrópico, se generan en la interfaz urbano-rural y son agravados por la meteorología del período invernal (1). En 2013 y 2020 se quemaron 95.000 y 180.000 ha, respectivamente, de pastizales y bosques nativos. En este trabajo se usó el MetOne Profiler 212-2 para medir el número de partículas de PM discriminadas por tamaño (1 al 13 de septiembre de 2013) sobre la ciudad de Córdoba (~ 100 km del foco de incendios). Estos resultados se compararon frente a los del modelo de química-transporte WRF-Chem.

**Resultados:** En Córdoba capital se encontró un aumento de 6 veces en el PM al compararlo con días previos a los incendios (1 al 6 de septiembre). Este aumento fue atribuido al transporte, desde las sierras de Córdoba, del PM en sus fracciones finas (0,5 – 2,5  $\mu\text{m}$ ). Se presentan imágenes satelitales del área quemada (MODIS) para el 10 de septiembre (máximo pico de incendios) donde se evidencia el transporte del PM y la influencia de la velocidad y dirección del viento (mapa regional obtenido con WRF-Chem). Esto demuestra el efecto de los incendios en la calidad del aire en Córdoba Capital. En la comparación observación-modelo (OBS/MOD) se encuentra que el modelo subestima los resultados del PM. Esto puede deberse a la baja resolución (27 km) y a las incertezas en el inventario global de incendios (FINN). Se encontró una correlación ( $r$ ) de 0,7 que refleja un buen acuerdo OBS/MOD.

**Conclusiones:** las mediciones de número de partículas, las imágenes satelitales y los mapas regionales (modelo WRF-Chem) muestran resultados consistentes para describir un episodio de incendios en las sierras de Córdoba. La relación OBS/MOD presenta un  $r=0,7$  y el modelo reproduce, en general, el comportamiento de la variación del número de partículas en la ciudad de Córdoba antes, durante y después del episodio.

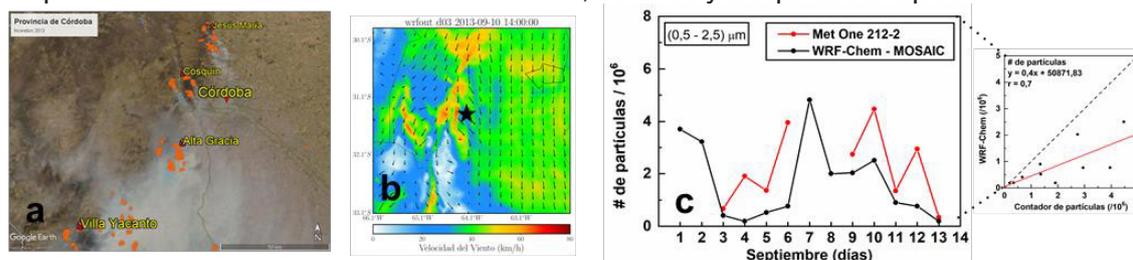


Figura 1. Incendios (septiembre de 2013) en Córdoba. a) Imagen MODIS-Terra b) mapa regional de velocidad y dirección del viento (WRF-Chem) c) Número de partículas medidas y modeladas (0.5-2.5  $\mu\text{m}$ ).

**Referencias bibliográficas:** (1) Argañaraz, J., et al. *Sci Total Environ.*, 2015, 520, 1-12



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EVALUACIÓN DEL MODELO WRF-CHEM PARA EL CÁLCULO DE ESPECIES QUÍMICAS GASEOSAS ( $\text{NO}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{SO}_2$ Y $\text{O}_3$ ) Y MATERIAL PARTICULADO ( $\text{PM}_{10}$ ) EN ARGENTINA

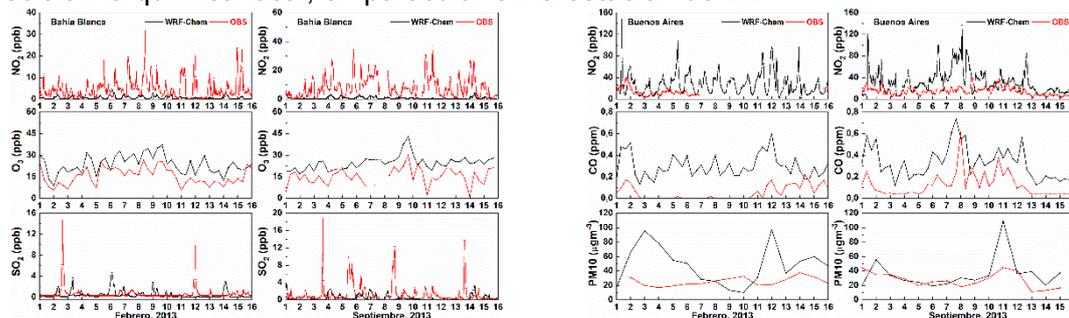
Conto-Echeverría Guido, Toselli Beatriz y Palancar Gustavo.

INFIQC-CONICET / Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba  
guido.echeverria@unc.edu.ar

**Introducción:** El material particulado ( $\text{PM}_{10}$ ) y las especies químicas gaseosas (EQG) como  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_3$  son considerados contaminantes atmosféricos, por lo que constituyen una problemática en materia ambiental y salud pública. A pesar de esto, en la Argentina se cuenta con muy pocas estaciones de monitoreo de calidad de aire (EMCA) para evaluar sus niveles en superficie y su distribución a nivel regional. Para suplir esta deficiencia, las herramientas más importantes son los modelos computacionales. Por eso, en este trabajo se utilizaron dos simulaciones del modelo WRF-Chem (1) (febrero y septiembre de 2013) para calcular las EQG y el  $\text{PM}_{10}$  en un dominio de 27 km centrado en Argentina y compararlas frente a las mediciones realizadas en dos estaciones localizadas en el área metropolitana de Buenos Aires (AMBA) y en el polo petroquímico de Bahía Blanca (BB).

**Resultados:** El modelo incluye inventarios de emisiones biogénicas (MEGAN), antropogénicas (EDGAR) y de incendios (FINN). Se encuentra que, en promedio, para ambos períodos el modelo sobreestima los resultados de las EQG y  $\text{PM}_{10}$ , excepto para el  $\text{NO}_2$  en BB y para  $\text{SO}_2$ , donde el modelo subestima los picos máximos. Las diferencias en el  $\text{NO}_2$  están dentro de un orden de magnitud y son opuestas en las dos estaciones. El comportamiento del  $\text{O}_3$  es correctamente reproducido, pero con 5-7 ppb de diferencia. Para el  $\text{CO}$  se encuentra el error más bajo (RMSE de 0,28/feb y 0,17/sep) de la relación modelo-observación (MOD/OBS) de todos los contaminantes, mientras para el  $\text{PM}_{10}$  se encuentra el mayor RMSE (63,6/feb y 58,4/sep).

**Conclusiones:** Los cálculos de EQG y  $\text{PM}_{10}$  con el modelo WRF-Chem muestran resultados razonables en las relaciones MOD/OBS. Estas diferencias se atribuyen a la baja resolución del dominio y al uso de inventarios globales que no representan con precisión la química local, en particular en la estación de BB.



**Figura 1.** Comparación directa de la relación MOD/OBS en a) Bahía Blanca y b) Buenos Aires. Refleja subestimaciones y sobreestimaciones del WRF-Chem debido al uso de un dominio de baja resolución.

**Referencias bibliográficas:** (1) Grell, G. et al., *Atmos. Env.*, **2005**, 39(37), 6957-6975



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

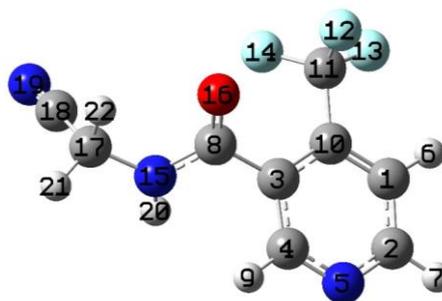
### ESTUDIO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL DEL FLONICAMID

Corregidor, Pablo F<sup>1\*</sup>, Ottavianelli, Emilce E<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería, <sup>2</sup>Facultad de Ciencias Exactas, INIQUI (UNSa-CONICET), CIUNSa, Universidad Nacional de Salta, Avda. Bolivia 5150, 4400 Salta. Argentina.  
\*pfcorregidor@unsa.edu.ar

**Introducción.** Flonicamid (*N*-cianometil-4-(trifluormetil)nicotinamida) es un pesticida selectivo, único miembro de la familia piridincarboxamida y de una clase noble de compuestos para el control de insectos resistentes. La estructura -CONHCH<sub>2</sub>CN presente en la cadena lateral se repite en numerosas moléculas orgánicas de diverso interés. Nos proponemos estudiar la influencia que presentan los grupos de la cadena lateral en la estabilidad del flonicamid, mediante inspección de su superficie de energía potencial (SEP), como así también, efectuar un completo análisis vibracional.

**Resultados.** Se realizó una búsqueda conformacional utilizando 2 metodologías diferentes: 1) empleando el módulo de Dinámica Molecular (DM) incluido en el paquete HyperChem, para simular un calentamiento en el cual se experimentan estiramientos y rotaciones, superando las barreras energéticas entre las diferentes conformaciones posibles, permitiendo obtener las geometrías que posteriormente serán optimizadas a diferentes niveles de cálculo y 2) realizando un scan de los diedros C3-C8 y C17-N15 con el software Gaussian 16 (implementado en el portal SEAGrid [1]) lo que permite generar una superficie de energía potencial. Con las estructuras de menor energía obtenidas a nivel DFT, se calculó el espectro IR con la incorporación de solvente (agua), para realizar el respectivo análisis vibracional. Empleando los conformeros más estables, se promediaron los parámetros estructurales de la molécula, de los cuales no se encuentran reportes hasta la fecha y fueron comparados con los respectivos valores para sustancias de estructura similar. Mediante DM se encontraron 8 estructuras estables para la molécula en estudio, las cuales se corresponden con las 8 zonas de menor energía en la SEP. Los 4 pares de conformeros encontrados mantienen una relación de imágenes especulares interconvertibles. Por otra parte, todas las estructuras encontradas, presentan el enlace amida en configuración *antiperiplanar*.



**Conclusiones.** Del estudio de la superficie de energía potencial, se puede concluir que solo dos ángulos diedros, presentes en la cadena CONHCH<sub>2</sub>CN, son determinantes para encontrar los mínimos en la superficie de energía potencial. Por otro lado, del análisis entre los espectros IR calculado y experimental, se obtiene una buena correlación, validando la metodología computacional implementada.

#### Referencias.

[1] Pamidighantam, S. y col., *Proc. Comp. Sci.*, **2016**, 80, 1927-1939..



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTRUCTURA DE UNA MICROEMULSIÓN CERCA DEL PUNTO CRÍTICO: LÍNEA DE DESORDEN, UNIVERSALIDAD Y LÍNEA DE LIFSHITZ

De Virgiliis Andres, Bea Edgar A.

Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (IFLYSIB) CONICET/UNLP  
Calle 59 nro. 789 B1900BTE La Plata - Argentina  
adevir@iflysib.unlp.edu.ar

#### Introducción

Las microemulsiones son soluciones termodinámicamente estables y homogéneas a nivel macroscópico, de una sustancia polar (“agua”), una no polar (“aceite”), y de un surfactante que reduce la tensión superficial entre esos componentes formando una película o monocapa que divide los dominios homogéneos. Existen teorías que describen el factor de estructura  $S(q)$  en la región desordenada, pero que presenta cierta estructura a nivel mesoscópico.

#### Resultados

Mediante simulación Monte Carlo del modelo de Widom [2] en una red cúbica simple (Fig. 1) obtenemos el factor de estructura  $S(q)$  del cual extraemos, al comparar con la teoría de Teubner y Strey [3], las dos longitudes características que describen la estructura de la mezcla a escala mesoscópica (Fig. 2). A su vez, monitoreando la evolución del pico de dispersión desde  $q_m \neq 0$  hasta que éste alcanza el valor  $q_m = 0$ , podemos ubicar la línea de Lifshitz.

#### Conclusiones

El análisis del factor de estructura del modelo de Widom ha permitido explicar las discrepancias entre los valores experimentales reportados para los exponentes críticos de mezclas ternarias conteniendo surfactantes, identificando el punto crítico final y su clase de universalidad, del tipo Ising 3D [4]. Además, se localizaron la línea de desorden y la línea de Lifshitz del modelo, aclarando así las regiones del diagrama de fases donde la mezcla homogénea presenta diferentes grados de estructuración.

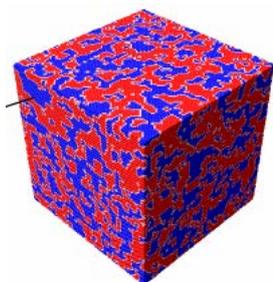


Fig. 1

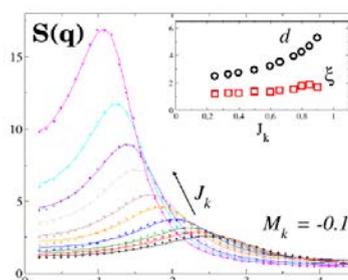


Fig. 2

#### Referencias

- [1] Prévost S., Gradzielski M., Zemb Th., *Adv. Coll. Interf. Sci.* **247**, 374 (2017).
- [2] B. Widom, *J. Chem. Phys.* **84**, 6943 (1986).
- [3] Teubner, M.; Strey, R., *J. Chem. Phys.* **87**, 3195 (1987).
- [4] E. A. Bea, M. L. Trobo, A. De Virgiliis, *Physica B: Cond. Matt.* **553**, 113 (2019).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SEPARACIÓN EN MICRO- FASES DE CEPILLOS DE POLIELECTROLITOS CON CARGA OPUESTA GENERADA POR PARES IÓNICOS

Debais Gabriel<sup>1</sup> y Tagliazzuchi Mario<sup>2</sup>

INQUIMAE y DQIAQF, Universidad de Buenos Aires, FyCEN.

<sup>1</sup>gabriel.dbs.1@gmail.com.ar, <sup>2</sup>mario.tagliazucchi@gmail.com

#### Introducción

En el presente trabajo se aplica una Teoría Molecular para el estudio de la formación de agregados laterales de auto-ensamblado en cepillos mixtos compuestos por cadenas de polyaniones y policationes. Con el fin de superar las limitaciones bien conocidas de la electrostática de campo medio para capturar la complejación de polielectrolitos, la formación de pares de iones entre grupos aniónicos y catiónicos en los polielectrolitos se modela explícitamente en nuestra teoría como una reacción de asociación. Se sabe que polianiones y policationes mezclados en solución, forman complejos interpolielectrolitos estabilizados por pares de iones entre los grupos cargados en las cadenas de polielectrolitos<sup>1</sup>. La formación de estos pares de iones da como resultado la expulsión de pequeños contraiones que se condensan en los polielectrolitos. Este proceso entrópico, conocido como liberación de contraiones, ahora se reconoce como la principal fuerza impulsora detrás de la formación de los complejos de polielectrolitos. También se espera que una mezcla de policationes y polianiones injertados en el extremo a una superficie, es decir, un cepillo de polielectrolito mixto, forme complejos interpoliméricos en la superficie, pero no puede separarse macroscópicamente en fases debido a las limitaciones introducidas por el injerto.

#### Resultados

En este trabajo, estudiamos teóricamente si la formación de complejos cargados de forma opuesta en un cepillo de polielectrolito mixto puede conducir a la formación de agregados laterales a través de un proceso de separación de microfases desencadenado por la formación de complejos de polielectrolitos.

Se exploraron sistemáticamente las distintas morfologías de los cepillos en repuesta a los efectos del pH de la solución y la fuerza iónica, la superficie cargada y la longitud de la cadena. A su vez, se muestra que el aumento de la concentración de sal conduce a la ruptura de los complejos de polielectrolitos y la estabilización de cepillo, siempre que la formación de pares de iones entre los polielectrolitos y los iones de sal en solución este en forma explícita en la teoría.

#### Conclusiones

La inclusión de la reacción de asociación de pares iónicos entre polielectrolitos de carga opuesta dentro de una descripción de campo medio de la electrostática surge de este trabajo como un enfoque teórico útil y simple para capturar la formación de complejos de polielectrolitos y su capacidad de respuesta a la fuerza iónica y el pH de la solución.

#### Referencias

- 1) Q. Wang and J.B. Schlenoff, *Macromolecules* 47, 3108 (2014).



ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANÁLISIS DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN DEL RADICAL HIDROXILO CON DOS COMPUESTOS AZUFRADOS DEL AJO

Díaz Mario<sup>1</sup>, Vega-Hissi Esteban<sup>1,2</sup>, Andrada Matias<sup>2</sup> y Garro Martinez Juan<sup>1,2</sup>

1 – Instituto Multidisciplinario de Investigaciones Biológicas (IMIBIO-SL), Avenida Ejército de los Andes 950, San Luis.

2 – Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL, Chacabuco 917, San Luis.

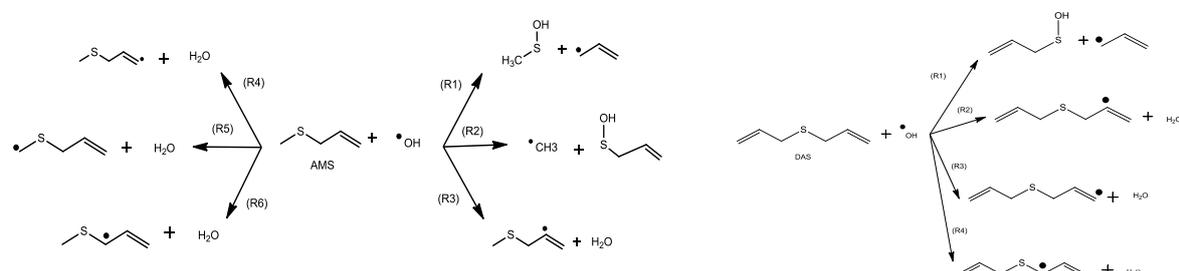
e-mail:

[mgd\\_169@hotmail.com](mailto:mgd_169@hotmail.com)

#### Introducción

Un gran número de compuestos azufrados del ajo exhiben actividad antioxidante, sin embargo, los mecanismos moleculares por los cuales estos interactúan con las especies reactivas del oxígeno (EROs), aún no están esclarecidas del todo [1]. Por tal motivo, resulta interesante estudiar los posibles mecanismos de reacción de Alil metil sulfuro (AMS) y Dialil sulfuro (DAS) al interactuar con el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ). Mediante metodología cuántica computacional, realizamos un análisis termodinámico y cinético de posibles caminos de reacción, en medio gaseoso, acuoso y no polar.

En primer lugar, se realizó un análisis conformacional de AMS y DAS, para así proponer las rutas de oxidación con  $\cdot\text{OH}$  de acuerdo a los siguientes esquemas:



Para todos los caminos se calcularon las Coordenadas intrínseca de reacción (IRC), que proporcionaron el perfil energético de cada uno de ellos.

#### Resultados

En el sistema AMS +  $\cdot\text{OH}$  las reacciones estudiadas son termodinámicamente factibles, a excepción de **R2**. Desde el punto de vista cinético **R5** es la que presenta una mayor constante de velocidad. Sin embargo, en fase acuosa **R6** es la ruta dominante.

En el sistema DAS +  $\cdot\text{OH}$  todos los caminos ocurren espontáneamente. En cuanto al análisis cinético, este nos reveló que **R4** es la reacción más rápida en todas las fases.

#### Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se ha podido dilucidar las posibles vías de ataque de las EROs a partir de los compuestos azufrados del ajo, tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético.

#### Referencia

Jinxin, X. Benjian, L and Ri-Yuan, T. J. Agric. Food Chem. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jafc.0c0500>



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ADSORCIÓN DE DIFERENTES ESPECIES DE DOPAMINA SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO

Domancich Nicolás<sup>1</sup>, Meier Lorena<sup>1</sup>, Rossi F. Ana<sup>2</sup>, Fuente Silvia<sup>1</sup> y Castellani Norberto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física del Sur, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca

<sup>2</sup>Instituto de Química del Sur, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca

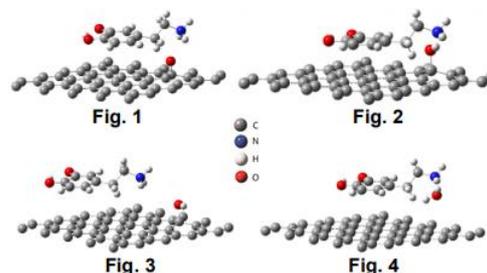
syn811@hotmail.com

**Introducción:** Uno de los métodos más utilizados para producir láminas de grafeno se basa en la reducción química de óxido de grafeno (GO), en cuya superficie predominan grupos epoxi e hidroxilo<sup>1</sup>. Entre los reductores utilizados, se demostró que la dopamina actúa menos severamente que otros como la hidracina o NaBH<sub>4</sub><sup>2</sup>. En el presente trabajo se estudia la adsorción de diferentes formas de la dopamina (DA) sobre la superficie de GO.

**Resultados:** Los presentes cálculos se basan en la teoría DFT y fueron implementados con el código VASP. La energía de adsorción fue calculada como:  $E_{ads} = E_{ato/sto} - E_{sto} - E_{ato}$ , donde  $E_{ato/sto}$ ,  $E_{sto}$  y  $E_{ato}$  son las energías totales para el sistema adsorbato/substrato, el substrato y el adsorbato en fase gas, respectivamente. Las cargas atómicas se calcularon según el método DDEC06. Se consideró la adsorción disociativa y no disociativa de las especies neutra (NDA), zwitteriónica (ZDA), protonada (PDA) y desprotonada (DPDA) de DA sobre un substrato de GO con un epoxi (GO1) o un hidroxilo (G(OH)1). En las fig. 1-4 se observan las geometrías más favorables de ZDA aproximándose a la superficie por el grupo amino. Los valores de  $E_{ads}$  para las cuatro especies adsorbidas, con una aproximación similar entre adsorbato y substrato, están resumidos en la Tabla 1.

**Tabla 1.**  $E_{ads}$  en eV para los casos de adsorción asociativa (A) y disociativa (D)

Sitio/Tipo de adsorción	Especie			
	DPDA	NDA	ZDA	PDA
GO1/A (F.1)	-0.343	-0.418	-0.671	-0.661
GO1/D (F.2)	1.121	1.072	-2.791	-3.730
G(OH)1/A (F.3)	-0.273	-0.464	-0.816	-0.539
G(OH)1/D (F.4)	-0.298	0.258	-3.584	-4.564



**Conclusiones:** Se observan adsorciones tanto asociativas como disociativas para las cuatro especies. La adsorción disociativa sobre GO1 implica la formación de un grupo hidroxilo, mientras que aquella sobre G(OH)1, la eliminación del grupo hidroxilo. Las especies ZDA y PDA, tanto en forma asociativa como disociativa, poseen más actividad adsorptiva que DPDA y NDA. Esta actividad se puede relacionar con una mayor transferencia de carga electrónica hacia el substrato.

#### Referencias:

- 1) S. Eigler, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int.*, 2014, 53, 2.
- 2) H.J. Shin, K.K. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 19.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO QSPR DE ACEITES DE ORIGEN VEGETAL

Pablo R. Duchowicz<sup>1</sup>, Mariano G. Mandelbaum<sup>1</sup> y Alicia B. Pomilio<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Diag. 113 y 64, C.C. 16, Sucursal 4, 1900 La Plata, Argentina. [marianomandel@gmail.com](mailto:marianomandel@gmail.com); [pablotucho@gmail.com](mailto:pablotucho@gmail.com)

<sup>2</sup> Departamento de Bioquímica Clínica, Área Hematología, Hospital de Clínicas “José de San Martín”, Universidad de Buenos Aires, CONICET, Av. Córdoba 2351, C120AAF Buenos Aires, Argentina. [abpomilio@sinectis.com.ar](mailto:abpomilio@sinectis.com.ar); [pomilio@ffyb.uba.ar](mailto:pomilio@ffyb.uba.ar)

**Introducción:** La importancia dietaria de los ácidos grasos reside en el aporte energético (30-35% de la energía total) para la actividad cotidiana del ser humano, adecuadamente repartidos en ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados. Este grado de insaturación es un factor dietario relevante y contribuye a los efectos beneficiosos para la salud. Es sabido que las grasas saturadas mejoran considerablemente la palatabilidad de los alimentos, pero, desde el punto de vista nutricional, sus propiedades son negativas para la salud (se asocian a obesidad y enfermedades cardiovasculares, entre otras) debido a la dificultad metabólica para procesarlas. Por otro lado, el bajo consumo de ciertos tipos de lípidos poli-insaturados se asocia a enfermedades como: disfunción cardíaca, diabetes y cáncer [1]. La Teoría de las Relaciones Cuantitativas Estructura-Propiedad (QSPR) permite predecir, en base a la estructura molecular, las propiedades que confieren a los alimentos los ácidos grasos y los aceites naturales que los contienen, desde el punto de vista organoléptico y nutricional [2]. El trabajo actual establece modelos QSPR que tipifican 213 aceites de origen vegetal, en base a sus características químicas y propiedades nutricionales.

**Resultados:** La estrategia más directa para establecer un estudio QSPR es el análisis de Regresión Lineal Multivariable (MLR), donde las variables de la ecuación lineal son unos pocos descriptores moleculares que mejor tipifican los aceites y que consideran su composición [3]. Se calcularon con programas de libre acceso PaDEL, Mold<sup>2</sup>, Fragmentor y LOVIs miles de descriptores de la naturaleza constitucional y topológica de la estructura química. Se establecieron conjuntos de calibración y de validación con los objetivos respectivos de seleccionar los descriptores de la MLR y de determinar la capacidad predictiva del modelo obtenido, con algoritmos programados en OCTAVE.

**Conclusiones:** El estudio QSPR de aceites vegetales extraídos de la literatura y provenientes de diferentes fuentes (diversas plantas), establece modelos predictivos para su distinción y tipificación, con utilidad prospectiva en el estudio de sus características nutricionales y/o identificación de ácidos grasos que contribuyen a mejorar la salud humana.

**Agradecimientos:** A CONICET, UNLP y UBA por subsidios e infraestructura. ABP y PD son investigadores de CONICET.

**Referencias:** 1) Lupano, C.E. *Modificaciones de componentes de los alimentos: cambios químicos y bioquímicos por procesamiento y almacenamiento*. FCE, UNLP. Editorial de la UNLP, **2013**. 2) Duchowicz P.R., Giraud M.A., Castro E.A., Pomilio A.B. *Food Chem.* **2013**, 140, 210-216. 3) Duchowicz P.R., Fernández F.M., Castro E.A. *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* **2006**, 55, 179-192.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MODELADO MOLECULAR PARA EL DISEÑO DE MATERIALES EMISORES BASADOS EN HEPTAZINA Y BICARBAZOL

El Ain, María Alexia<sup>1</sup>, Marín Oliva, Laureano, Budén, María Eugenia, Fernández, Ricardo Ariel y Puiatti, Marcelo.

Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC), Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, XHUA5000, Argentina  
maelain@unc.edu.ar

A lo largo de los últimos años, ha aumentado el interés en la síntesis de materiales orgánicos como emisores de luz para su posterior aplicación en dispositivos OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*). Se han empleado cálculos computacionales para poder realizar predicciones sobre las propiedades fotoluminiscentes de distintas moléculas y poder llevar a cabo un diseño racional de estos materiales. Algunas de las propiedades calculadas son: distribución HOMO-LUMO, diferencia de energía entre los estados  $S_1$  y  $T_1$  ( $\Delta E_{S-T}$ ), estimación de longitud de onda de emisión. Un núcleo que está siendo explorado para tales fines es la heptazina,<sup>1</sup> quien actúa como grupo tomador de densidad electrónica, siendo sustituido con diferentes grupos donadores.

En este trabajo se presentan los resultados del modelado molecular de compuestos formados por un centro de heptazina, unido a derivados del bicarbazol ( $R^1$ , Figura 1), utilizando DFT (B3LYP/6-31G) y TD-DFT. En una primera etapa, se analizó la distribución HOMO-LUMO (Figura 2), buscando el menor solapamiento posible entre ellos. En una segunda etapa, se optimizaron los estados  $S_1$  y  $T_1$  y se calculó la  $\Delta E_{S-T}$ , seleccionando aquellos compuestos que presentaron un valor de  $\Delta E_{S-T} < 0,5$  eV.

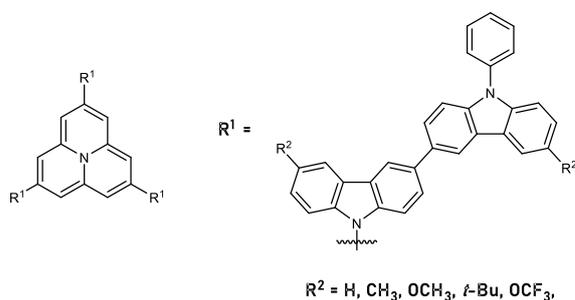


Figura 1

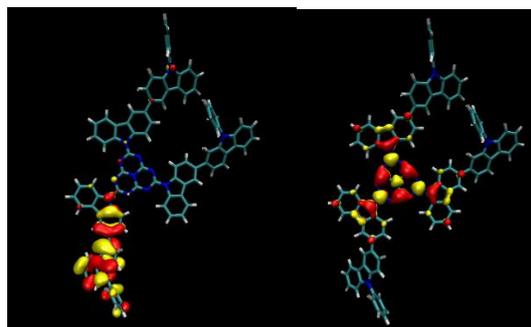


Figura 2

A partir de los resultados obtenidos para cada una de las moléculas, se determinará qué compuestos serían los mejores candidatos para sintetizar y, posteriormente se plantea la futura aplicación de estos materiales en la fabricación de un dispositivo OLED.

#### Referencias

- 1) Li, J., Nakagawa, T., Zhang, Q., Nomura, H., Miyazaki, H., Adachi, C. *Advanced Materials*. **2013**, 25, 3319



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES MOLECULARES Y TERMOQUÍMICAS DEL ÁCIDO 2-(TRIFLUOROMETIL)BENZOICO

Espinosa, Wilfred<sup>1</sup>, Tuccheri, María Eugenia<sup>1</sup> y Badenes, María Paula<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, La Plata (1900), Argentina.  
wilfredesp@inifta.unlp.edu.ar

#### Introducción

Durante el ingreso y transporte en la atmósfera, los pesticidas pueden sufrir procesos de degradación térmica, fotolítica o reaccionar con radicales, que podrían dar lugar a moléculas con efectos más tóxicos sobre el medio ambiente que el compuesto original [1]. Este es el caso del ácido 2-(trifluorometil)benzoico (2-TFMBA) uno de los varios productos de degradación del pesticida fluopyram. Con el propósito futuro de establecer el potencial riesgo ambiental que pueden generar estos productos de degradación, se realizó una caracterización teórica de 2-TFMBA, evaluando el desempeño de diferentes métodos y conjuntos de bases.

#### Resultados

Los cálculos se realizaron mediante diferentes formulaciones de la teoría de los funcionales de la densidad (B3LYP, B98, BMK, etc.) acoplados a los conjuntos de bases 6-311++G(3df,3pd) y aug-cc-pVTZ. A partir de los resultados obtenidos, se calcularon las desviaciones medias absolutas (DMA) por comparación con los datos experimentales disponibles [2]. Esto mostró que el funcional B98 reproduce más adecuadamente tanto las distancias de enlace como las frecuencias vibracionales armónicas.

Además, se estimó la entalpía de formación estándar a 298 K (en kcal mol<sup>-1</sup>) tanto mediante el método de adición de grupos de Benson [3], como por medio de esquemas de reacciones isodésmicas. En el primer caso se encontró una entalpía de -232,6 kcal mol<sup>-1</sup>, que compara muy bien con el valor de -228,8 kcal mol<sup>-1</sup> derivado al nivel G3MP2//BMK/aug-cc-pvtz.

#### Conclusiones

Se determinaron la geometría molecular y las frecuencias vibracionales armónicas de 2-TFMBA a diferentes niveles de teoría, lo que permitió evaluar el desempeño de los distintos métodos utilizados.

Finalmente, se estimó la entalpía de formación para 2-TFMBA y se encontró muy buena concordancia entre el resultado encontrado por el método de Benson y el correspondiente al nivel G3MP2//BMK/aug-cc-pvtz.

#### Referencias

- 1) J. Socorro, *Scientific reports*, **2016**, 6, 1-7.
- 2) R. Betz, *Acta Crystallographica*, **2011**, 67, o907-o907.
- 3) S.W. Benson. *Chem Rev*, **1969**, 69, 279-324.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### COEFICIENTE DE PARTICIÓN DEL TRAZADOR FORMIATO DE ETILO PARA SER UTILIZADO EN LA INDUSTRIA PETROLERA

Esteves Paola<sup>1</sup>, Funes Camila<sup>2</sup> y Fernández Laura<sup>2</sup>.

1. IITCI, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, CONICET, Buenos Aires 1400. (8300) Neuquén, Argentina.
2. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400. (8300) Neuquén, Argentina.

\*e-mail: [estevespaolanatalia@yahoo.com.ar](mailto:estevespaolanatalia@yahoo.com.ar);

#### Resumen

El formiato de etilo es un trazador químico particionable y reactivo, que se utiliza en la industria petrolera para la determinación de la saturación residual de petróleo de un reservorio (Sor), mediante un ensayo comúnmente llamado SWPTT (single well partitioning tracer test). Se inyecta una solución acuosa de un trazador hidrolizable junto con otro trazador no particionable de referencia en la zona del reservorio que se desea evaluar. La Sor se evalúa a partir del análisis de los tiempos de recuperación de los distintos compuestos durante la producción del pozo. Para su cálculo es necesario conocer el coeficiente de partición del trazador (K) entre las fases acuosa y oleosa en las condiciones del ensayo.

En este trabajo se estudia en forma teórica y experimental el efecto de las principales variables sobre el K del trazador. Se presentan las ecuaciones termodinámicas derivadas a partir de los coeficientes de actividad que permiten analizar y eventualmente modelar estos efectos. Para la determinación experimental se implementó un método en flujo continuo, constituido básicamente por un sistema de impulsión y mezclado para obtener un flujo multi-segmentado de ambas fases inmiscibles, un tubo de reacción termostatzado donde se produce la partición del trazador y un sistema de separación de las fases. La concentración de los trazadores en la fase acuosa se determinó por headspace acoplado a un cromatógrafo gaseoso con un detector de ionización de llama (HS/GC/FID). Se presentan resultados del K del formiato de etilo en el sistema gasoil-agua salina en función de la temperatura (23-70°C), la presión (hasta 76 at) y la salinidad de la fase acuosa (hasta 170.000 ppm de NaCl), con valores entre 1.6 y 3.2. En el rango de aplicación de los trazadores (hasta 10.000 mg/L), el K resulta prácticamente independiente de la concentración de los mismos, compatible con una consideración de soluciones diluidas. A presiones bajas y moderadas la variación con la presión, asociada al cambio volumétrico, es relativamente baja con tendencia a decrecer. Aun cuando el coeficiente puede aumentar o disminuir con la temperatura dependiendo del comportamiento (cambio entálpico) del trazador, en este caso no se observa una relación aproximadamente lineal entre el logaritmo de K y 1/T. El K aumenta significativamente con la salinidad de la fase acuosa, duplicándose en el rango estudiado. En teoría, este efecto aumenta con el tamaño molecular del trazador, depende fuertemente del tipo de electrolito y decrece con la temperatura.

#### Referencias

- 1) Esteves, P.N. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2017.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO PREDICTIVO-EXPERIMENTAL DEL COEFICIENTE DE PARTICIÓN DE TRAZADORES QUÍMICOS

Esteves Paola<sup>1</sup>, Funes Camila<sup>2</sup> y Fernández Laura<sup>2</sup>.

1. IITCI, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, CONICET, Buenos Aires 1400. (8300) Neuquén, Argentina.
2. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400. (8300) Neuquén, Argentina.

\*e-mail: [estevespaolanatalia@yahoo.com.ar](mailto:estevespaolanatalia@yahoo.com.ar);

#### Resumen

Los trazadores químicos ocupan un lugar importante entre las herramientas de diagnóstico y obtención de información de procesos relacionados a la exploración, diseño, y producción de pozos petroleros. En este trabajo se determinó el coeficiente de partición octanol/agua (Kow) de 6 trazadores químicos mediante la aplicación de dos software comerciales (EPI y Chemdoodle), los cuales pueden representar el comportamiento de las distintas fases en solución y dilución. Estos simuladores nos permiten predecir los Kow de las sustancias químicas comunes en el sistema n-octanol/agua, comparar con los datos experimentales y armar una base de datos sobre los Kow de los trazadores químicos adecuados para la industria petrolera y su campo de aplicación. Es importante analizar la precisión de la predicción del modelo para saber si son adecuados para el cálculo de log (Kow). Estos modelos pueden ser aplicados al cálculo de log (Kow) para los trazadores químicos en general. Se determinó el log (Kow) de 2 alcoholes, 2-fluorobencil alcohol (2-FBOH) y 3,4-difluorobencil alcohol (3,4-FBOH), 2 cetonas, metiletil cetona (MEO) y metilisobutil cetona (MIO) y 2 ésteres, formiato de etilo (FEt) y acetato de etilo (AEt), en el sistema octanol-agua destilada a partir de dos software predictivos. Los resultados obtenidos figuran en la tabla 1.

Trazadores Químicos	Valores de Referencia Log(Kow) a 25°C	Software	
		EPI	Chemdoodle
2-FBOH	1,1 (alcohol bencílico)	1,28-1,31	1,37
3,4-FBOH	1,1 (alcohol bencílico)	1,48	1,50
MEO	0,3	0,26-0,29	0,43
MIO	1,9	1,16-1,31	1,09
FEt	0,23	0,32	0,70
AEt	0,73	0,86	0,94

Tabla 1: Comparación de los valores de Log (Kow) mediante 2 software y la literatura. No se encontraron valores de referencia de los alcoholes estudiados en las hojas de seguridad. También se determinaron valores experimentales de Kow a 25°C mediante el método batch estándar. Los resultados fueron, para el 2-FBOH de Log (Kow)= 1,11 ± 0,14 y para el FEt de Log (Kow)= 0,21 ± 0,02. Se concluye que la técnica batch a utilizar dará resultados de confianza si se realiza con todos los requisitos exigidos por la misma. Los valores experimentales de Kow obtenidos para el sistema octanol/agua destilada fueron comparables al valor de referencia encontrado en la literatura, al igual que los valores obtenidos a partir de software predictivos. Se espera poder volver al laboratorio a realizar los ensayos experimentales para finalizar su estudio en un futuro cercano.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIOS DE LA INTERACCIÓN DE ÁTOMOS DE F CON MoS<sub>2</sub> BIDIMENSIONAL.

Farigliano Lucas M.<sup>1</sup>, Paredes-Olivera Patricia A.<sup>2</sup> y Patrino Eduardo M.<sup>1</sup>.

Departamento de Físicoquímica<sup>1</sup> y Departamento de Química Teórica y Computacional<sup>2</sup>. Instituto de Investigaciones en Físico Química de Córdoba (INFIQC). Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, X5000HUA Córdoba, Argentina. [lfarigliano@unc.edu.ar](mailto:lfarigliano@unc.edu.ar)

**Introducción** Etching es una técnica para eliminar la parte no deseada de la superficie de un material. Existen muchos métodos, tanto físicos como químicos, para llevar a cabo esta técnica. Uno de ellos es a través de plasmas de átomos de flúor, por ejemplo, el etching de MoS<sub>2</sub> causado por la exposición al plasma CF<sub>4</sub>. En este método, se forma flúor atómico por la disociación de CF<sub>4</sub>, que luego reacciona con MoS<sub>2</sub> para formar fluoruros relacionados con Mo y S, como por ejemplo MoF<sub>6</sub>, SF<sub>4</sub> y SF<sub>6</sub>.

**Resultados** En este trabajo, se realizaron estudios de dinámica molecular ab-initio, a diferentes temperaturas, para analizar los mecanismos por los cuales la superficie de MoS<sub>2</sub> interactúa con átomos de F y moléculas de F<sub>2</sub>. Además, a partir de estructuras con diferentes grados de cubrimiento se estudiaron los procesos de difusión de átomos de F sobre la superficie de MoS<sub>2</sub>. Por último, se dilucidaron los mecanismos por los cuales se forman los productos de etching, analizando su estabilidad y abundancia. Algunas de los mecanismos fueron estudiados a 0 K encontrando las vías de reacción elementales en la superficie de energía potencial a esa temperatura.

**Conclusiones** La interacción de átomos de F con MoS<sub>2</sub>, se investigó empleando cálculos de NEB correspondientes a 0 K y simulaciones AIMD a 100, 300, 500, 1000 y 1500 K. A partir de las simulaciones de AIMD se observaron los productos de etching, SF<sub>x</sub> y MoF<sub>x</sub>, ya reportados en bibliografía. Las simulaciones de dinámica molecular permitieron plantear diferentes mecanismos de formación, que luego fueron corroborados por cálculos de NEB a 0K. Se observó una fuerte interacción entre los átomos de F en fase gaseosa y la superficie de MoS<sub>2</sub>. Por otro lado, al estudiar los productos de reacción, se observó una tendencia favorable, en cuanto a la estabilidad de los productos a medida que el número de flúor aumentaba en los compuestos SF<sub>x</sub> gaseosos formados.

#### Referencias

- 1) Min Hwan Jeon, Nanotechnology **2015**, 26, 355706
- 2) He, T. Advanced Materials Technologies, **2019**, 4(8), 1900064



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### REACTIVIDAD DE O<sub>2</sub> CON VACANCIAS DE S EN MoS<sub>2</sub> BIDIMENSIONAL. ESTUDIO DE DINÁMICA MOLECULAR AB-INITIO

Farigliano Lucas M.<sup>1</sup>, Paredes-Olivera Patricia A.<sup>2</sup> y Patrino Eduardo A.<sup>1</sup>.

Departamento de Fisicoquímica<sup>1</sup> y Departamento de Química Teórica y Computacional<sup>2</sup>. Instituto de Investigaciones en Físico Química de Córdoba (INFIQC). Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, X5000HUA Córdoba, Argentina. [lfarigliano@unc.edu.ar](mailto:lfarigliano@unc.edu.ar)

**Introducción** La gran relación superficie-volumen de los materiales 2D los hace extremadamente sensibles a los procesos de adsorción al interactuar con el medio ambiente. Las moléculas adsorbidas afectan las características eléctricas y optoelectrónicas de los dispositivos basados en dicalcogenuros de metales de transición bidimensionales. La presencia de defectos aumenta la sensibilidad de los materiales 2D a las condiciones ambientales cuando interactúan con los adsorbatos moleculares. La vacancia S (v-S), un átomo de S faltante, es el defecto más estable en MoS<sub>2</sub> y se puede encontrar en láminas de MoS<sub>2</sub> de alta calidad. Se ha demostrado que las vacantes de azufre mejoran en gran medida la actividad catalítica de MoS<sub>2</sub> hacia la reacción de desprendimiento de hidrógeno cuando la densidad de v-S está en el rango de 7-10% .

**Resultados** En trabajos anteriores, solo se ha considerado una sola vacancia de S en estudios de adsorción de O<sub>2</sub> y aún no se ha investigado la dinámica que involucra la reacción del O<sub>2</sub> con la superficie a altas temperaturas. En el presente trabajo, realizamos un estudio combinado de la reactividad de O<sub>2</sub> con superficies que contienen diferentes números de vacancias de S mediante la búsqueda de vías de reacción elementales en la superficie de energía potencial a 0 K y realizando simulaciones de dinámica molecular ab-initio para investigar la reactividad en altas temperaturas.

**Conclusiones** La reacción de O<sub>2</sub> con diferentes sitios de vacancias, se investigó empleando cálculos de NEB correspondientes a 0 K y simulaciones AIMD a 1500 K. En el sitio de vacancia simple, la molécula de O<sub>2</sub> puede adsorberse con una configuración vertical o acostada. Nunca se observó desorción de O<sub>2</sub>, lo que se coincide con su alta energía de enlace de 1,93 eV. La distribución espacial de los sitios S-vacantes juega un papel importante en la determinación de la reactividad de la superficie hacia el O<sub>2</sub>. Las vacancias simples llevan a la formación de un grupo SO y un átomo de O en el sitio adyacente. La desorción de SO nunca se observó en las simulaciones AIMD debido a su alta energía de enlace de 3,55 eV. El sitio de vacancia doble también se pasiva rápidamente con un átomo de O en cada lado ( $\Delta E = -8.13$  eV). De manera similar, cuando hay dos vacancias adyacentes, se pasivan rápidamente porque la molécula de O<sub>2</sub> que incide se disocia y cada átomo de O ocupa los sitios huecos adyacentes. Solo en el caso de dos sitios vacantes separados por un átomo de S, observamos la desorción de SO<sub>2</sub>.

#### Referencias

- 1) Yamamoto, M., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 25643–25649.
- 2) Zhou, W. *Nano Lett.*, **2013**, 13, 2615–2622
- 3) Farigliano, L. M. *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 13177–13186.
- 4) Linghu, Y. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 1511–1522.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PREDICCIÓN DE BLANCOS MOLECULARES COMBINANDO DOCKING E INTELIGENCIA ARTIFICIAL

Fernández, Julián F.<sup>1,2</sup> y Lavecchia, Martín J.<sup>3</sup>.

1. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Ciudad Universitaria, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina
2. CONICET-Universidad de Buenos Aires, Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos en Química Orgánica (UMYMFOR), Buenos Aires, Argentina
3. CEQUINOR (CONICET-CCT La Plata, Fac. de Ciencias Exactas - UNLP)  
jfernandez@qo.fcen.uba.ar

**Introducción** La predicción de blancos moleculares resulta un proceso relevante en la investigación orientada al diseño de fármacos puesto que permite identificar potenciales blancos moleculares con el cual un dado compuesto puede interactuar, tanto para interacciones buscadas como aquellas que podrían tener un efecto no deseado. Si bien en la actualidad existen diversas metodologías que permiten realizar este tipo de predicciones, en su mayoría los resultados reportados carecen de métricas de la precisión del modelo utilizado. Esto motivó al desarrollo y evaluación de una metodología que elabora una predicción de afinidad de una dada molécula sobre un conjunto de blancos moleculares a partir del patrón de interacción con cada sitio activo de una pose obtenida con docking y su posterior evaluación en un clasificador entrenado específicamente para cada blanco con herramientas de inteligencia artificial.

**Resultados** Se evaluó la metodología propuesta utilizando un conjunto de 20 blancos moleculares, con la característica de contar cada uno con un elevado número de compuestos activos e inactivos determinados de forma experimental. Esto posibilita la construcción de un modelo predictivo sobre cada blanco molecular, partiendo de poses obtenidas por docking. Estas fueron generadas con el programa DOCK 6.9, ya que permite descomponer la interacción del ligando con cada residuo de la proteína y así obtener la "huella" de interacción de cada compuesto con su sitio activo. A partir de esta información, se empleó la librería scikit-learn para el entrenamiento del modelo con distintos algoritmos, siendo el de mejores resultados el de máquinas de vectores de soporte (SVM). En todos los casos evaluados se observó una mejora significativa en métricas de clasificación al utilizar el clasificador entrenado mediante inteligencia artificial acoplado al docking respecto al sólo uso de esta técnica. Por otro lado, el desempeño general de la metodología resultó comparable a un desarrollo análogo implementado con la suite de Schrödinger<sup>1</sup>. Cabe destacar que en todo el proceso se emplearon programas de código libre o con posibilidad de licencia académica.

**Conclusiones** Si bien la cantidad de datos de actividad necesarios para entrenar el modelo limitan el número de blancos moleculares que pueden ser evaluados, la metodología propuesta puede ser utilizada para elaborar predicciones ya sea de manera individual o en conjunto con otras técnicas.

#### Referencias

- 1) Koch O., Nogueira M., *J. Chem. Inf. Model.* 2019, 59, 1238–1252



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DINÁMICA MOLECULAR DE UN LÍQUIDO POROSO DE HUÉSPEDES NORIA DISUELTO EN UN ÉTER DE CORONA

Fonrouge, Sergio F.<sup>1,2</sup>, Borioni, José Luis<sup>3</sup>, Alexander, Francesca<sup>4</sup>, James, Stuart<sup>4</sup>, Del Pópolo, Mario G.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas, CONICET, Mendoza;

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza;

<sup>3</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba;

<sup>4</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Queen's University Belfast, Belfast.

Dirección postal de los autores

sergio.fonrouge@gmail.com, joseborioni@gmail.com, mdelpopolo@gmail.com

#### Introducción

Los líquidos porosos de tipo II son materiales fluidos constituidos por moléculas huecas en solución<sup>1</sup>. Las cavidades permanentes de estas moléculas deben permanecer libres de moléculas de solvente al mismo tiempo que deben permitir la formación de complejo de inclusión con solutos adecuados. A partir de cálculos de teoría del funcional de la densidad y de dinámica molecular basados en datos experimentales, se estudió la viabilidad de un líquido poroso constituido por macrociclos Noria<sup>2</sup> funcionalizados con grupos etilo y disueltos en éter 15-corona-5 con una concentración de 50 mg/g.

#### Resultados

Se observó que: a) el sistema es fluido y las moléculas de solvente no pueden ingresar al interior de las cavidades; b) la presencia de cavidades esféricas de 0.2 nm de radio es 7 veces mayor en el líquido poroso respecto del solvente puro a 300 K y 1.4 veces mayor a 350 K; y c) la formación complejos de inclusión Noria-OEt y CH<sub>4</sub> es energéticamente favorable dada la energía de formación de -7,05 kcal/mol en vacío, los perfiles de energía libre obtenidos por Umbrella Sampling en vacío y solución y el alto índice de ocupación de las cajas en las simulaciones.

#### Conclusiones

Estos resultados señalan que el sistema cumple con los requisitos fundamentales de un líquido poroso y que permite una mejor captación de metano.

#### Referencias

- 1) N. Giri, M. G. Del Pópolo, G. Melaugh, R. L. Greenaway, K. Rätzke, T. Koschine, L. Pison, M. F. C. Gomes, A. I. Cooper y S. L. James, *Nature*, **2015**, 527, 216–220.
- 2) H. Kudo, R. Hayashi, K. Mitani, T. Yokozawa, N. C. Kasuga and T. Nishikubo, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2006**, 45, 7948–7952.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TEÓRICO DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN BiOX

Fuente Silvia<sup>1</sup>, Schvval Ana Belén<sup>1</sup>, Duran Álvarez J. Carlos<sup>2</sup>, Cabeza Gabriela<sup>1</sup>, C. I. Morgade Cecilia I.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física del Sur - Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

<sup>2</sup> Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

<sup>3</sup> Departamento de Ciencias básicas-Universidad Tecnológica Nacional, Bahía Blanca. sfuente@uns.edu.ar

#### Introducción

Los materiales fotocatalizadores prometen un amplio campo de aplicación en procesos de descontaminación de aguas residuales, purificación del aire, y producción de energía limpia. Los oxihaluros de bismuto (BiOX (X=F, Cl, Br, I) son compuestos semiconductores ternarios, los cuales presentan una alta actividad fotocatalítica bajo radiación ultravioleta (UV) o visible. Se consideran de importancia ya que presentan mayor actividad fotocatalítica que el TiO<sub>2</sub>, el cual es el referente comercial más utilizado en el campo ambiental. Cristalizan en una estructura tipo matlockita, con capas de Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, intercaladas por una doble capa de átomos de halógeno. En este trabajo se presenta el estudio teórico de los mismos basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT), utilizando el paquete comercial VASP(1). Se focalizó en el modelado del bulk y la superficie (001) por ser la más estable.

#### Resultados y Conclusiones

En la Figura 1 se muestran las geometrías del bulk (a) y superficie (001) terminada en haluro (b). En la Figura 2 se ven las DOS totales de, bulk en la parte superior y superficie (001) en la inferior. Se puede observar que el borde superior de la banda de valencia en todos los casos es el mismo, el cual está relacionado con los potenciales de oxidación. El potencial de reducción está vinculado con el borde inferior de la banda de conducción, y se ve que en este caso el flúor es el más reductor.

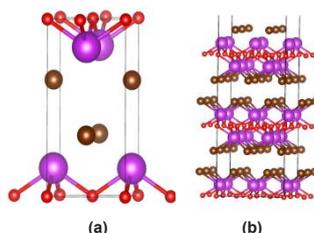


Figura 1

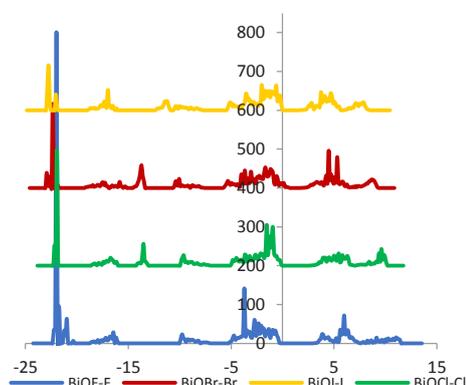
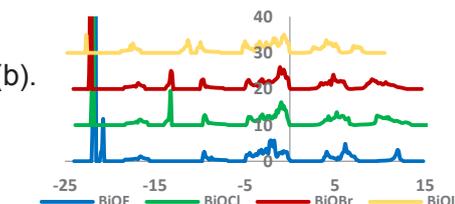


Figura 2

#### Referencias

1) Kresse G., Hafner J., Phys. Rev. B, **1994**, 49, 14251-14268.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL DE METANSULFONATO DE TRIFLUOROETIL (METILSULFONILO), TFMSMS: $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{-O-CH}_2\text{CF}_3$

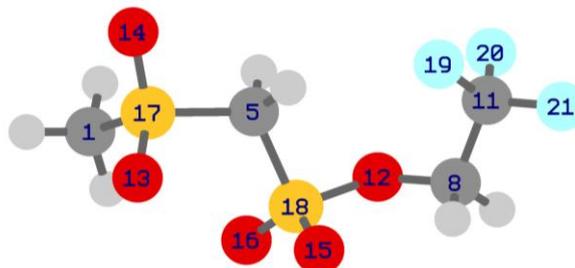
Galván J.E.<sup>1</sup>, Contreras Aguilar E.<sup>2</sup>, Ulic S.E.<sup>2,3</sup>, Ben Altabef A.<sup>1</sup> y Tuttolomondo M.E.<sup>1</sup>.

1 INQUINOA-CONICET, Fac. de Bioqca., Qca. y Farmacia, UNT, R. Argentina.

2 CEQUINOR, Dpto. de Química, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, a Plata, R. Argentina.

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

**Introducción:** Se sintetizó el metansulfonato de trifluoroetil (metilsulfonilo) **TFMSMS (Figura 1)**, que es un derivado del Clomesone<sup>1</sup>. Estos compuestos son importantes desde el punto de vista biológico debido a que son buenos agentes alquilantes. Estos pueden reaccionar con los centros nucleofílicos de macromoléculas, específicamente interactúan con las moléculas de ADN.



**Figura 1:** Numeración de los átomos en el **TFMSMS**.

**Resultados:** El **TFMSMS** fue preparado según la literatura<sup>1</sup>, el cual se obtuvo en estado sólido. Con la exploración conformacional se encontró una sola conformación estable a temperatura ambiente. Se midieron los espectros de infrarrojo, Raman y RMN en estado sólido. Para la asignación de los modos fundamentales se tuvo en cuenta la asignación correspondiente de moléculas relacionadas y las frecuencias calculadas al nivel B3LYP /6- 311G(3df). También se analizaron las contribuciones de las energías de interacción donante → aceptor, mediante la aproximación de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO) y sus propiedades topológicas (AIM).

**Conclusiones:** Las deslocalizaciones más importantes en un sulfonato es la del par de electrones libre del átomo de O12 (esterificado) hacia los orbitales  $\sigma^*$  S(17)-C(1),  $\sigma^*$ S(17)-C(5) y  $\sigma^*$  S(18)-C(5). Adicionalmente, la donación de electrones  $\sigma$  que afecta los ángulos diedros C(1)-S(17)-C(5)-S(18) y S(17)-C(5)-S(18)-O(12) de la molécula (en los que se encuentran involucrados dichos átomos) genera una mayor población en estos orbitales antienlazantes. En consecuencia, la mayor distancia de enlace C-S (enlace vecino al grupo sulfonato) predicha se comprueba experimentalmente porque su frecuencia de estiramiento aparece a menores números de onda que el resto de los enlaces C-S de la molécula.

#### Referencias

1) Galván, J. E., Defonsi Lestard, M. E., Piro, O. E., Echeverría, G., Molina, R.D.I., Arena, M. E., Ulic, S. E., Tuttolomondo, M. E., Ben Altabef A., New J. Chem., **2018**, 42, 11073-11084..



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SIMULACIONES NUMERICAS DE VOLTAMETRIA CICLICA: INTERCALACION DE ION LITIO EN ELECTRODOS DE OXIDO DE MANGANESO

Gavilán Arriazu, Edgardo Maximiliano<sup>1,2</sup>, Barraco Daniel<sup>2</sup> y Leiva, Ezequiel Pedro Marcos<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, INFIQC, Córdoba, Argentina

<sup>2</sup>Facultad de Matemática, Astronomía y Física, IFEG-CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina

maxigavilan@hotmail.com

#### Introducción

Las baterías de ion litio son dispositivo que están propiciando la transición hacia nuevas tecnologías energéticas. El diseño de los materiales es una etapa crucial para el funcionamiento de este tipo de baterías. Recientemente, se han realizado experimentos de voltametría cíclica en nanopartículas aisladas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , algo inédito hasta la actualidad [1], y se ha encontrado que las características geométricas y la forma de las partículas de los electrodos son decisivas en la respuesta de la corriente.

#### Resultados

Los voltagramas cíclicos simulados muestran de una manera sistemática, cómo a diferentes tamaños (Figura 1a) y geometrías de partícula (Figura 1b), la respuesta de la corriente es diferente, hallándose que aquellas de tamaño nanométrico con geometría esférica, presentan mayor reversibilidad de la intercalación de ion litio a mayores velocidades de barrido, lo que va en concordancia con los datos experimentales.

#### Conclusiones

Las presentes aproximaciones teóricas muestran cómo un control en el tamaño y la geometría de las partículas son cruciales para la intercalación electroquímica de  $\text{Li}^+$  en materiales de electrodos. A su vez, se demuestra que son necesarios esfuerzos complementarios entre estudios experimentales y teóricos para mejorar las propiedades de las baterías.

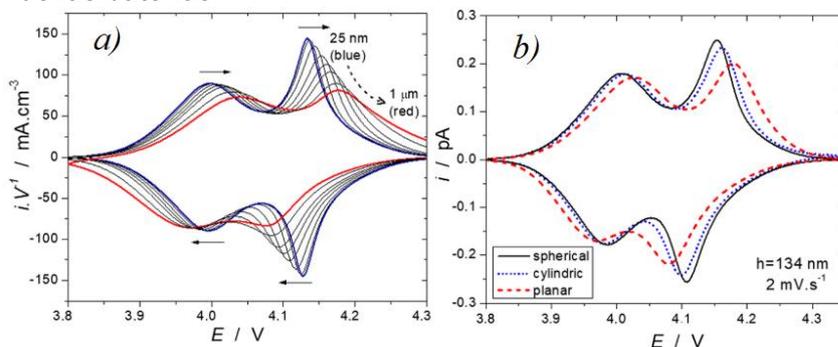


Figura1: Voltagramas cíclicos simulados: a) radios de  $h=25$  nm, 50 nm, 125 nm, 250 nm, 500 nm, 750 nm y 1000 nm,  $v=1$  mV.  $s^{-1}$ . b) Voltagramas a distintas geometrías de difusión.

#### Referencias

- 1) Tao B, Yule LC, Daviddi E, Bentley CL, Unwin PR, *Angew Chemie - Int Ed*, **2019**, 58 (14):4606–4611.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DETERMINACIÓN TEÓRICA DEL CORRIMIENTO ISOMÉRICO DEL $^{57}\text{Fe}$ PARA DIFERENTES COMPUESTOS BASADOS EN Fe: MÉTODOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS Y ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Brusasco C. Gastón<sup>1</sup>, Mudarra Navarro Azucena M.<sup>1,2</sup>, Errico Leonardo A.<sup>1,2,3</sup>,  
Peltzer y Blancá Eitel L.<sup>4</sup>, Gil Rebaza Arles V.<sup>1,2</sup>

1 Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata – Argentina.

2 Instituto de Física La Plata IFLP – CONICET CCT La Plata, 1900 La Plata – Argentina.

3 Universidad Nacional del Noreste de la Provincia de Buenos Aires UNNOBA, Monteagudo 2772, Pergamino CP 2700, Buenos Aires – Argentina.

4 Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata – Argentina.

arlesv@fisica.unlp.edu.ar

Desde el punto de vista teórico-computacional, la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) es una potente herramienta ampliamente usada para el estudio y caracterización de materiales. La combinación predicción DFT-resultados Mössbauer permite “extraer” toda la información que el experimento contiene a partir de la comparación entre las predicciones obtenidas en diferentes escenarios estructurales y/o electrónicos, con los valores obtenidos para el corrimiento isomérico (IS), el desdoblamiento cuadrupolar (QS) y el campo hiperfino (BHF), respectivamente. Para realizar esta tarea es necesario realizar una calibración entre las magnitudes que se obtienen de los cálculos (densidad electrónica en el sitio nuclear  $\rho(0)$ , tensor gradiente de campo eléctrico, EFG, y momento magnético en el sitio Fe,  $\mu$  y los parámetros que resultan del ajuste a los espectros Mössbauer (IS, QS y BHF) [1,2].

El objetivo del presente trabajo es encontrar una correlación entre los valores teóricos de la diferencia de la densidad de carga cercano al núcleo ( $\rho(0)$ ) y el valor experimental del IS, permitiendo así obtener la constante de calibración. Esto permitirá modelar y caracterizar nuevos compuestos, como también ayudará en la interpretación de medidas experimentales. Se discutirá la importancia del modelo empleado en la determinación teórica del IS, para lo cual se usarán diferentes aproximaciones en el contexto de la DFT, por un lado considerando al núcleo como una masa puntual con carga  $Z$  [FP-LAPW (3)] y por otro lado el modelo nuclear de tamaño finito [FPLO (4)]. Alternativamente se comparará con modelos semiempíricos para el núcleo de Fe [5].

Resultados preliminares, muestran que excelente correlación lineal entre los valores teóricos y experimentales, mostrando además que el modelo de tamaño finito es el más adecuado en describir las propiedades hiperfinas del átomo de Fe.

[1] P. Güttlich, E. Bill, A.X. Trautwein, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2011.

[2] L. Errico, K. Lejaeghere, J. Runco, S.N. Mishra, M. Rentería, S. Cottenier, The Journal of Physical Chemistry C, 2016.

[3] Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G.K.H., Marks L.D., *J. Chem. Phys*, **2020**, 152, 074101.

[4] K. Koepernik, Velicky B, Hayn R, Eschrig H. Self-consistent LCAO-CPA method for disordered alloys. *Phys Rev B* 55; 1997; 5717; *Phys Rev B* 60, 1999, 14035; Koepernik K., Eschrig H., *Phys. Rev. B* 59, 1999, 1743.

[5] Angeli I., *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **2004**, 87, 185.

## ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS VOLUMINOSOS EN H-MOR: RELACIÓN DEL AMBIENTE CONFINADO CON LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Gomes Glaucio José<sup>1,2</sup>, Arroyo Pedro Augusto<sup>2</sup> y Zalazar María Fernanda<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel (LCHBio), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Avenida Colombo, 5790 - Jardim Universitário, (87020-900) Maringá – Paraná, Brasil. ([glaucioqgames@hotmail.com](mailto:glaucioqgames@hotmail.com); [paarroyo@uem.br](mailto:paarroyo@uem.br))

<sup>2</sup>Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP), Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino, IQUIBA-NEA, CONICET-UNNE, Avenida Libertad 5460, 3400, Corrientes, Argentina. ([mfzalazar@conicet.gov.ar](mailto:mfzalazar@conicet.gov.ar))

Se ha demostrado que la adsorción es la etapa determinante de la velocidad en reacciones de esterificación que ocurren en la superficie de sistemas zeolíticos[1], en estos catalizadores los espacios vacíos confinados forman un ambiente de solvatación clave que permite formular numerosas estrategias dedicadas a entender los mecanismos de reacción y optimizar la estructura de nuevos catalizadores. Sin embargo, no se ha estudiado aún el efecto de la adsorción de diferentes ácidos carboxílicos de cadena larga sobre el sitio activo en la zeolita ácida tipo MOR, de interés en la síntesis de ésteres para una infinidad de aplicaciones. El objetivo de este trabajo es analizar el efecto del sistema de canales monodireccionales de la zeolita tipo MOR sobre la etapa de adsorción de diferentes ácidos carboxílicos (ácido acético, palmítico y oleico) usados como modelos para la esterificación de ácidos grasos libres. Así utilizamos cálculos DFT (*Density Functional Theory*) combinados con el método híbrido ONIOM a nivel M06-2X/6-31G(d):PM6 y el programa Gaussian 09. Nuestros cálculos teóricos utilizando un modelo de agregado 10T/126T (T=Si o Al) para H-MOR muestran que la extensa cadena alifática disminuye la movilidad para la formación del intermediario y en el caso de la molécula insaturada (ácido oleico) la estructura orgánica puede sufrir una rotación dentro del canal para acomodar la molécula linealmente, sin afectar drásticamente el doble enlace. Ese mismo efecto no ocurre en estructuras con sistemas de canales tridimensionales con diámetros de poros similares como se evidencia en H-FAU. Sin embargo, la adsorción de ácidos palmítico y oleico en H-MOR no ocurre de manera espontánea, en la cual se puede observar un aumento significativo en la energía libre de Gibbs de 78.7 a 113.4 kJ mol<sup>-1</sup> con el aumento de la cadena alifática y la insaturación presente en la molécula de ácido oleico. Se observa que el modo de adsorción es diferente entre los tres ácidos estudiados. Sin embargo, la flexibilidad y rotación en el espacio de confinamiento es extremadamente limitada, lo que resulta en una mayor energía del sistema adsorbato-catalizador para el complejo de ácido oleico adsorbido en H-MOR, ( $\Delta S^{\circ}ads = 49,1$  kJ mol<sup>-1</sup>) en comparación con el complejo adsorbido de ácido palmítico ( $\Delta S^{\circ}ads = 16,4$  kJ mol<sup>-1</sup>). En consecuencia, las propiedades termodinámicas indican que el proceso de adsorción para moléculas voluminosas es muy inestable, lo que limita la formación de intermediarios y contribuye así a la menor velocidad de reacción observada experimentalmente para la esterificación de ácido oleico en H-MOR.

### Referencias

1) Gomes G. J., Zalazar M. F., Arroyo P. A., Scremin F. R., Costa M. B., Bittencourt P. R. S., Lindino C. A., Peruchena N. M., *ChemistrySelect*, **2019**, 4, 3031-3041.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE ENLACE Y PROPIEDADES ELECTRÓNICAS EN LA ADSORCIÓN DE SULFURO DE CARBONILO SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON PLATINO

A. J. González F<sup>1,2\*</sup>, V. Orazi<sup>3</sup>, J. M. Marchetti<sup>4</sup>, I. López Corral<sup>1,2</sup>,

<sup>1</sup> Instituto de Química del Sur (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina.

<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

<sup>3</sup> Instituto de Física del Sur (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina.

<sup>4</sup> Faculty of Science and Technology, Norwegian University of Life Sciences, Norway.

\*alejandro.gonzalezfa@uns.edu.ar

#### Introducción

El sulfuro de carbonilo (COS) es el compuesto volátil azufrado más abundante en la atmósfera, siendo capaz de causar serios riesgos en la salud. Si bien diversos adsorbentes basados en óxidos metálicos permiten retener este gas en forma eficiente, generalmente requieren elevadas temperaturas de trabajo, por lo que resulta de interés el desarrollo de materiales que operen bajo condiciones menos drásticas.

En este trabajo hemos evaluado mediante métodos del funcional de la densidad (DFT) la posibilidad de emplear nanotubos de carbono dopados con platino para adsorber y detectar COS, con el fin de contribuir al estudio de nuevos materiales para el monitoreo y control de este gas. En primer lugar se obtuvieron las geometrías preferenciales de adsorción, para luego realizar un análisis de enlace a través de valores de población de solapamiento (OP) y orden de enlace (BO). Finalmente se evaluaron densidades de estados (DOS) y transferencias de carga una vez producida la adsorción de COS sobre el nanotubo decorado.

#### Resultados

Los valores obtenidos de OP y BO muestran una fuerte interacción entre los átomos de carbono y de azufre pertenecientes a la molécula de COS y el átomo de platino del nanotubo decorado, en concordancia con las elevadas energías de adsorción registradas (-2.5 a -2.7 eV). Asimismo, los estudios DOS y el análisis de cargas atómicas evidenciaron una significativa transferencia de carga desde la superficie decorada hacia el adsorbato, por lo que es posible asumir que tendrá lugar un notorio cambio en la conductividad del nanomaterial como resultado de la exposición al gas.

#### Conclusión

Los resultados obtenidos sugieren que los nanotubos de carbono decorados con platino podrían actuar eficazmente como material adsorbente de COS o bien integrar dispositivos sensores de dicho gas basados en cambios de conductividad,



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIANDO LA INTERACCIÓN DE FTALOCIANINAS DE ZINC CON BICAPAS DE DMPC A TRAVÉS DEL MODELADO MOLECULAR

Gorod Noelia S.<sup>1</sup>, Miretti Mariana<sup>2</sup>, Tempesti Tomas C.<sup>1</sup>, Baumgartner Maria T.<sup>1</sup> y Puiatti Marcelo<sup>1</sup>.

**1** Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC), Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. **2** Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.

[ngorod@unc.edu.ar](mailto:ngorod@unc.edu.ar)

**Introducción** Las Ftalocianinas de Zinc (ZnPc) son importantes agentes utilizados en Terapia Fotodinámica (PDT).<sup>[1]</sup> Entre sus propiedades se destacan su alto rendimiento cuántico de generación oxígeno singlete y longitud de onda de excitación por sobre 630 nm, lo que permite mayor penetración radiativa en los tejidos. En contraparte, su baja solubilidad en agua y agregación en solución pueden generar problemas de biodisponibilidad y administración. Para salvar estas dificultades se han ideado nuevas generaciones de agentes, vehiculizando ZnPc con liposomas, polímeros, nanopartículas, etc.<sup>[1]</sup> En nuestro grupo se han empleado exitosamente ZnPc vehiculizadas en liposomas para PDT en células de Glioblastoma<sup>[2]</sup> y cepas de Tuberculosis Multirresistente.<sup>[3]</sup> Para entender la interacción entre distintas ZnPc y liposomas de DMPC se llevaron a cabo estudios de dinámica molecular.

**Resultados** Se realizaron dinámicas libres y *Umbrella Sampling (US)* fuera del equilibrio. Las simulaciones libres muestran que ZnPc neutras ingresan a la bicapa y se mantienen dentro de la misma interaccionando con las cadenas hidrofóbicas de los lípidos. Por otra parte, las ZnPc que poseen carga positiva se depositan sobre la superficie de la bicapa interaccionando con las cabezas polares de los lípidos que la conforman. Los perfiles de energía libre ( $\Delta G$ ) obtenidos a partir de simulaciones *US* muestran un mínimo en el interior de la bicapa, para el ingreso de las ZnPc neutras, complementando los resultados de simulaciones libres. Este modelo además muestra que la inserción en membrana es más favorable que la agregación en solución.

**Conclusiones** El modelo empleado muestra que las ZnPc estudiadas presentan una energía de interacción favorable con distintas zonas de la bicapa lipídica, dependiendo de su carga total. Es necesario estudiar otros efectos (estructurales, orientación, etc) en estos sistemas y así proponer nuevos agentes de esta familia que puedan incluirse favorablemente en liposomas para ser utilizados en PDT.

#### Referencias

- 1) L. P. Roguin, N. Chiarante, M. C. García Vior, J. Marino, *Int. J. Biochem. Cell. Biol.*, **2019**, 114, 105575.
- 2) F. N. Velazquez, M. Miretti, M. T. Baumgartner, B. L. Caputto, T. C. Tempesti, C. G. Prucca. *Sci. Rep.*, **2019**, 9, 3010.
- 3) M. Miretti, L. Juri, M. C. Cosiansi, T. C. Tempesti, and M. T. Baumgartner. *Chemistry Select*, **2019**, 4, 9726–9730.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Evaluación de propiedades electrónicas de $\text{TiO}_2(\text{B})$ dopado con carbono mediante DFT+U

Heffner, Herman<sup>1</sup>; Faccio, Ricardo<sup>2</sup> y López Corral, Ignacio<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Química del Sur (INQUISUR), Dpto. de Química, Universidad Nacional del Sur, Argentina.

<sup>2</sup> Centro Nano-Mat, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay.

E-mail: hheffner@inquisur-conicet.gob.ar

#### Introducción

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un material semiconductor con numerosas aplicaciones en fotocatalisis y microelectrónica. Su valor de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) es considerable, entre 2,8 y 3,2 eV según el polimorfo, por lo que muchas aplicaciones quedan limitadas al uso de luz UV. En particular, el polimorfo B ha generado gran expectación por sus potenciales aplicaciones en supercapacitores, fotoelectrodos para celdas solares y también como ánodo para baterías de litio.

El objetivo del presente trabajo es modelar la incorporación de carbono en  $\text{TiO}_2(\text{B})$  a nivel de la teoría del funcional de la densidad (DFT), por aplicación del código VASP, y estudiar cómo influye la presencia de dicha impureza en el comportamiento electrónico del material. Para ello, en primer lugar se optimizó el valor del parámetro de Hubbard (U) en el material prístino, y a continuación se obtuvieron las geometrías preferenciales correspondientes al dopado con carbono en diferentes sitios sustitucionales. Finalmente se evaluaron las propiedades geométricas y electrónicas de los sistemas optimizados.

#### Resultados

Nuestros cálculos sugieren que un valor de  $U = 4$  eV permite describir adecuadamente las fases de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  puras y dopadas. Los resultados obtenidos indican que la sustitución de un átomo de oxígeno ( $\text{C@O}$ ) es energéticamente más favorable que la sustitución de un átomo de titanio ( $\text{C@Ti}$ ), verificándose un mayor desarrollo de interacciones covalentes e iónicas, respectivamente. En ambos casos, el dopado posee una marcada influencia sobre las propiedades electrónicas del  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . En efecto, se registraron disminuciones en los valores de  $E_g$  para la mayor parte de los sistemas  $\text{C@O}$ , así como la introducción de estados de impureza, lo cual conduce a un notorio desplazamiento del máximo de absorción hacia la región IR del espectro. En el caso del modelo  $\text{C@Ti}$  se obtuvo una gran distorsión estructural alrededor del dopante, sin el desarrollo de estados de impureza y con una reducción de  $E_g$  de 0,3 eV.

#### Conclusiones

El estudio realizado sugiere que el dopado con carbono de sistemas  $\text{TiO}_2(\text{B})$  conduce a una disminución del valor de  $E_g$ , tanto si la sustitución ocurre sobre átomos de titanio como de oxígeno. Este proceso podría constituir entonces una vía para mejorar notoriamente las propiedades de absorción de luz del material, de modo de obtener mayores eficiencias al aplicarse en dispositivos fotocatalíticos y electroquímicos.



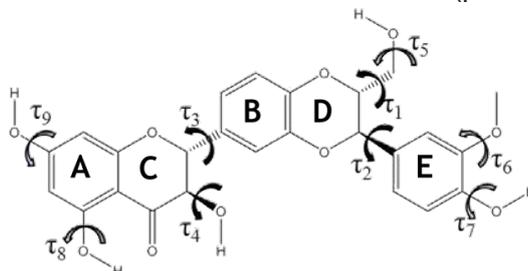
## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### AMPLIACIÓN DEL ESPACIO CONFORMACIONAL DE LA SILIBININA A EN FASE GASEOSA Y ESTUDIOS EN SOLUCIÓN ACUOSA

Jellussich María de los Angeles, Martínez Medina Juan José y Okulik Nora Beatriz.

Universidad Nacional del Chaco Austral, P. Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina.  
E-mail: juanjoc\_mm09@yahoo.com.ar

**Introducción.** La silibinina A (SilA, ver esquema) y su diastereoisómero B son los componentes principales de la silimarina, que se encuentra presente en los extractos del *Silybum marianum* (cardo mariano) y es empleada para tratar trastornos del hígado y de la vesícula biliar. Nuestro grupo ha reportado la existencia de al menos siete conformeros de la SilA en fase gaseosa a nivel B3LYP/6-311++G\*\* [1] mediante una metodología previamente validada [2] que incluye procedimientos de rotación rígida seguidos de optimizaciones con métodos basados en la teoría del funcional de la densidad. El objetivo del presente trabajo es ampliar el espacio conformacional de la SilA en fase gaseosa y caracterizarlo en solución acuosa (principal fluido biológico).



**Resultados.** El estudio minucioso del espacio conformacional de la SilA, combinando los resultados de la metodología basada en escaneos [2] con el diseño manual de conformeros perdidos (no detectados en el escaneo), permitió ampliar el mismo. Los resultados indican que el espacio conformacional de SilA estaría constituido por 10 conformeros en fase gas y 12 en solución acuosa ( $\Delta E < 2$  Kcal/mol). Además, cada uno de estos conformeros existe con el OH del  $\tau_9$  en posición cis o trans. Los demás OH sólo existen en una orientación y su disposición contraria genera pérdidas energéticas importantes. El OH más importante resultó ser el OH enólico del grupo hidroximetilo caracterizado por los ángulos  $\tau_1$  y  $\tau_5$  que brindan diferente orientación de este grupo OH respecto del oxígeno del heterociclo o del fenilo sustituido. La configuración de estos dos ángulos permite agrupar a los conformeros en tres familias bien delimitadas en fase gaseosa. La configuración del OH del hidroximetilo con  $\tau_1 = -64$  y  $\tau_5 = 56$  confiere gran estabilidad a la molécula y da origen a la Familia 1. La Familia 2 se caracteriza por un  $\tau_1 = 56$  y un  $\tau_5 = -52$  y la Familia 3 por un  $\tau_1 = 159$  y un  $\tau_5 = 70$ . No obstante, en solución acuosa las familias 1 y 2 se entremezclan y esto puede deberse a que la estabilidad de las familias se basa en interacciones débiles las que son fuertemente debilitadas por la presencia del solvente.

**Conclusiones.** Los estudios teóricos permitieron una completa caracterización del espacio conformacional de SilA tanto en fase gaseosa como en solución acuosa.

**Referencias.** [1] Candia, Yazmin *et al.*, *XXI CAFQI*, **2019**, 305, ISBN 978-987-754-185-4. [2] Martínez Medina, Juan José *et al.*, *J. Mol. Graph. Mod.*, **2017**, 76, 181-191.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTOS DEL CONTENIDO DE NAFION, NIVEL DE HIDRATACIÓN Y TEMPERATURA SOBRE EL ÁREA ELECTROQUÍMICAMENTE EXPUESTA DE CATALIZADORES DE Pt EN LA ZONA DE TRES FASES

Jiménez Juan<sup>1</sup>, Olmos-Asar Jimena<sup>1</sup>, Franceschini Esteban<sup>2</sup> y Mariscal Marcelo<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INFIQC, Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina

<sup>2</sup>INFIQC, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina  
juanjimenezg@unc.edu.ar

En las últimas décadas las celdas de combustible con membranas poliméricas (PEMFC) se han estudiado ampliamente. Sin embargo, a pesar de un gran esfuerzo científico, todavía existen algunos aspectos de operación de las PEMFC que son difíciles de dilucidar desde un punto de vista experimental, como es el caso de la zona de tres fases, considerada de gran importancia debido a que el rendimiento que ofrecen estos sistemas de conversión de energía está asociado a esta región. En esta zona, la membrana (comúnmente Nafion) está interactuando con los nanocatalizadores de Pt soportados sobre C de los que depende la actividad catalítica del sistema. En este trabajo realizamos estudios de dinámica molecular y experimentos electroquímicos en un sistema de Nafion/Pt/C para evaluar cómo afectan los principales factores: contenido de Nafion, los niveles de hidratación, las temperaturas y los diferentes tamaños y estructuras de las NP metálicas que se pueden encontrar en las PEMFC con el objetivo de buscar las condiciones adecuadas para maximizar el área electroquímicamente activa (ECSA) de los catalizadores de Pt/C, optimizando su uso. Todos estos factores son fundamentales en la caracterización del área electroquímicamente expuesta de las NP metálicas.

Los resultados obtenidos revelan que en altos contenidos de Nafion, el porcentaje de utilización del catalizador es afectado debido a la fuerte interacción entre los grupos sulfonados del Nafion y la superficie de las NPs de Pt. Por otro lado, al disminuir el nivel de hidratación del sistema los grupos sulfonados tienen una mayor ocupación en la superficie, cubriendo el área activa con cadenas hidrofóbicas de Nafion, aumentando así el área inactiva. Estos y otros efectos encontrados en este trabajo nos permiten conocer a un nivel atomístico cómo el contenido de Nafion y los niveles de hidratación afectan el porcentaje de utilización del catalizador, lo que constituye un paso importante para poder establecer la relación entre los parámetros que afectan la efectividad y durabilidad del sistema.

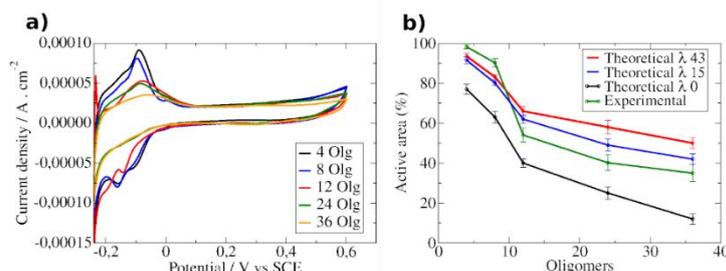


Figura 1: a) Voltamperometrías Cíclicas medidas ( $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para diferentes contenidos de oligómeros de Nafion (Olg). b) Comparación teórica y experimental del porcentaje de utilización del catalizador para diferentes contenidos de Nafion y niveles de hidratación ( $\lambda$ ).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### AROMATICIDAD EN $B_3^+$

Lobayan Rosana María<sup>1</sup>, Sebastian Arce<sup>1</sup>

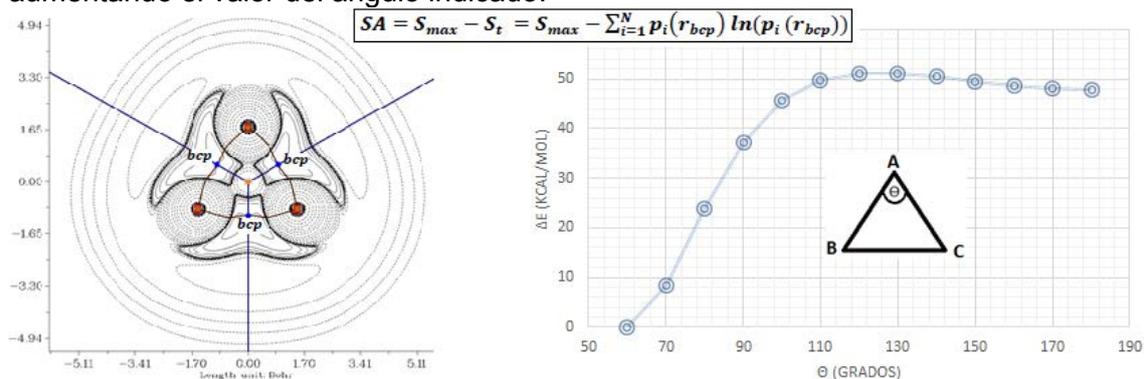
<sup>1</sup>Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Avda. Libertad 5300, 3400; rlobayan@unne.edu.ar

#### Introducción

La planaridad o cuasi-planaridad de los clusters de boro pueden ser explicadas en base a la presencia de aromaticidad, aromaticidad múltiple, antiaromaticidad y aromaticidad conflictiva [1]. En este trabajo se presenta un estudio topológico local (puntos críticos de densidades apareadas y efectivamente desapareadas) y no local (índices poblacionales de dos y tres centros) [2] a nivel CISD/6-311G\*\* del cluster  $B_3^+$ . La esperada aromaticidad se analiza considerando la Entropía de Información local [3], y estudiando las interacciones a varios centros presentes.

#### Resultados

Se analiza la aromaticidad del sistema por medio del índice de Aromaticidad de Shannon, **SA**; [3] siguiendo el movimiento de flexión de la estructura partiendo de su configuración más estable. La figura muestra el índice **SA**, un mapa del laplaciano de la densidad electrónica total en el plano del anillo (puntos críticos de enlace, *bcp* por siglas en inglés, como puntos azules y caminos de enlace como líneas marrones) y la variación de la energía del sistema cuando se lo aparta de la configuración de equilibrio aumentando el valor del ángulo indicado.



#### Conclusiones

Nuestros resultados explican la estabilidad del cluster a  $\theta=60.00$  grados en términos la aromaticidad del mismo mediante el índice **SA** calculado y su relación con los índices poblacionales. Además indagamos acerca de la información del campo densidad efectivamente desapareada para obtener otras estimaciones de la aromaticidad.

#### Referencias bibliográficas

- 1) Alexandrova A. N., Boldyrev A. I., Zhai H., Wang L., *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, 2811–2866
- 2) Lobayan R.M., Bochicchio R.C., *J. Chem. Phys.*, **2014**, 140, 174302.
- 3) Noorzadeh, S.; Shakerzadeh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12 (18), 4742.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

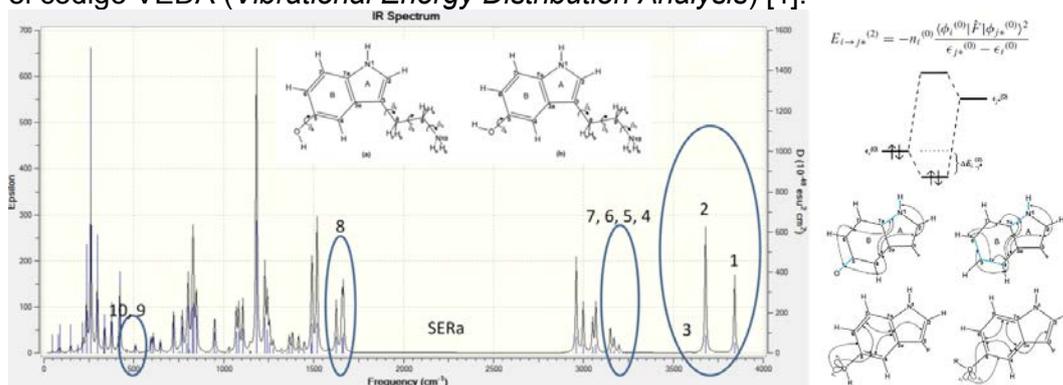
### ANÁLISIS DE ORBITALES NATURALES DE ENLACE EN EL ESTUDIO VIBRACIONAL DE SEROTONINA

Rosana María Lobayan<sup>1</sup>, Natalia Costilla<sup>1</sup>, Erika Natalia Bentz<sup>1</sup> y María Celia Pérez Schmit<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Avda. Libertad 5300, 3400; rlobayan@unne.edu.ar

**Introducción:** Serotonina (5-hydroxytryptamina, SER) es un neurotransmisor que afecta muchos diferentes procesos en el cuerpo humano. Su estudio espectroscópico vibracional reviste gran interés como parte de la familia de indoles bajo estudio, en particular por su capacidad captadora de radicales libres. La descripción de los efectos de deslocalización de carga subyacentes a las variaciones en los espectros constituye el objetivo central en ésta presentación que incluye un estudio de espectros de Melatonina y Triptamina.

**Resultados:** Estudiamos las energías de estabilización de segundo orden obtenidas mediante un análisis de Orbitales Naturales de Enlace (NBO, por sus siglas en inglés) y los espectros infrarrojo y Raman. El abordaje teórico se realiza a nivel DFT/B3LYP/6-311++G(d,p), asignando bandas mediante la distribución de Energía Potencial utilizando el código VEDA (*Vibrational Energy Distribution Analysis*) [1].



**Conclusiones:** Nuestros resultados muestran que los mecanismos de deslocalización de carga descritos mediante el análisis NBO permiten describir los cambios observados en los espectros, y llevan a identificar por ejemplo los efectos del grupo OH [2], conduciendo entonces a la posibilidad de extraer desde los resultados espectroscópicos sutil información conformacional. Además, dados los avances en el conocimiento de la relación entre efectos de deslocalización y la reactividad frente a radicales libres, éste trabajo también muestra la posibilidad de extraer de los espectros vibracionales información relativa a la reactividad química de indoles en general.

#### Referencias:

- 1) Michał H. Jamróz, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2013**, 114, 220–230.
- 2) R. M. Lobayan, M. C. Pérez Schmit. *J Mol Graph Model*, **2018**, 80, 224-237.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SUSTITUCIONES ISOMORFICAS ( $Mg^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ ) EN PIROFILITA DELAMINADA

C. Romina Luna<sup>1</sup>, Walter G. Reimers<sup>2</sup>, Marcelo J. Avena<sup>3</sup>, Alfredo Juan<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>cluna@uns.edu.ar, <sup>2</sup>walter.reimers@uns.edu.ar, <sup>3</sup>mavena@uns.edu.ar, <sup>4</sup>cajuan@uns.edu.ar

#### Introducción

La pirofilita  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  es un silicato dioctaédrico (ver Figura 1). En la naturaleza se observa que hay presentes sustituciones isomórficas en sus capas octaédrica y tetraédricas [1]. Las sustituciones más comunes son la de un  $Al^{2+}$  de los tetraedros por  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$ . En los últimos años se ha comenzado a estudiar las arcillas de manera delaminada, ya que mejoran algunas de sus propiedades respecto a las arcillas apiladas [2].

En este trabajo estudiamos, mediante cálculos basados en la teoría DFT implementada por el paquete VASP [3], el efecto de las tres sustituciones más comunes en pirofilita delaminada.

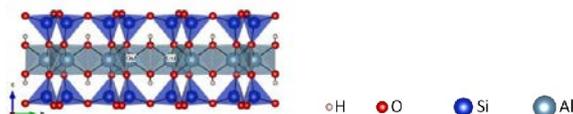


Figura 1: Estructura utilizada de pirofilita delaminada

#### Resultados

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos. Se puede observar que el grosor de capa ( $d_L$ ) se incrementa con el radio iónico de los cationes que sustituyen el Al. Respecto al ancho de banda prohibida ( $E_g$ ), se observa que las tres sustituciones estudiadas provocan una reducción respecto al valor de  $E_g$  de la pirofilita. Dicha reducción es más significativa para  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ . Este comportamiento se debe a la aparición de nuevos estados electrónicos dentro de la zona prohibida. Finalmente, se nota, que tanto la pirofilita delaminada y ésta con sustitución isomórfica de  $Mg^{2+}$  no poseen comportamiento magnético; sin embargo, para  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  la arcilla delaminada pasa a tener un comportamiento paramagnético.

Tabla 1. Grosor de capa ( $d_L$ ), banda prohibida ( $E_g$ ) y momento magnético ( $\mu$ )

Sistema	$d_L$ (Å)	$E_g$ (eV)	$\mu$ ( $\mu_B$ )
Pirofilita	6.12	5.58	0.0
$Al^{2+}/Mg^{2+}$	6.23	4.66	0.0
$Al^{2+}/Fe^{2+}$	6.26	2.11	4.0
$Al^{2+}/Fe^{3+}$	6.21	2.91	1.0

#### Conclusiones

Los resultados mostraron que los diferentes tipos de sustituciones isomórfica en la capa tetraédrica de la pirofilita delaminada producen cambios en las propiedades fisicoquímicas estudiadas. Esto es importante para el control en catalisis como en dispositivos de optoelectronica.

#### Referencias

- 1) Siguín, D., *J. Mater. Sci.*, **1993**, 10, 6163-6166
- 2) Zielke, R. C. *Clay. Clay. Miner.*, **1988**, 36, 403-408
- 3) <https://www.vasp.at/>



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### FLEXO: DESARROLLO COLABORATIVO DE PROGRAMA PARA LA EXPLORACIÓN CONFORMACIONAL DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS

Martínez Heredia Leandro<sup>1</sup>, Coussirat Vladimir<sup>1</sup>, Bof Leandro P.<sup>1</sup>, Fernández Julián F.<sup>2,3</sup>,  
Quispe Patricia A.<sup>1</sup>, Pascua Diego A.<sup>1</sup>, Del Plá Julián<sup>1</sup>, Lavecchia Martín J.<sup>1</sup>

1. CEQUINOR (CONICET-CCT La Plata, Fac. de Cs. Exactas - UNLP)
2. Departamento de Química Orgánica (Fac. de Cs Exactas y Naturales - UBA)
3. UMYMFOR (CONICET - UBA)

[lmartinezheredia@quimica.unlp.edu.ar](mailto:lmartinezheredia@quimica.unlp.edu.ar)

#### Introducción

La exploración conformacional de moléculas orgánicas es un proceso de rutina en diversos campos de la química computacional, existiendo varias herramientas que realizan esta tarea actualmente. Sin embargo, dichos programas no suelen contemplar tanto la rotación de enlaces que involucren hidrógenos enlazados a heteroátomos como la inclusión de métodos cuánticos para el cálculo de la energía conformacional. Esto motivó el desarrollo de FLEXO (<https://gitlab.com/gqc/flexo>), un programa generador de confórmeros que cuenta con estas características distintivas. Este proyecto se desarrolló de forma colaborativa entre miembros del Grupo de Química Computacional del CEQUINOR, lo cual fue en sí un desafío dada la diversidad de la formación de los integrantes, intentando emplear herramientas de la informática.

#### Resultados

FLEXO hace uso de diversos algoritmos para realizar la exploración conformacional, incluyendo algoritmo genético, optimización por enjambre y fuerza bruta, y permite restringir el espacio conformacional de búsqueda. Desarrollado en Python y C++ (para mejor *performance*), es fácilmente modificable y extensible, y hace uso de librerías libres de OpenBabel para la manipulación de información química. Permite utilizar métodos semiempíricos o de mecánica molecular al calcular la energía utilizada en la función de *fitness*. Los tiempos de cálculo frente a otros programas en condiciones similares fueron iguales o menores, con un desempeño destacable con moléculas con un elevado número de enlaces rotables. Los valores de RMSD medio respecto a estructuras cristalinas fueron comparables a los obtenidos con OpenBabel y Balloon.

#### Conclusiones

Se desarrolló un programa generador de confórmeros para moléculas orgánicas de código abierto que cuenta con la capacidad de ser acoplado a diversos programas de cálculo de energía, tanto utilizando campos de fuerza de mecánica molecular, como métodos cuánticos semiempíricos y *ab initio*. Esta última característica representa una ventaja frente a otros programas similares, en particular para moléculas donde los campos de fuerza clásicos no modelan correctamente el sistema. Por último, se evaluó su desempeño en términos de velocidad y optimización molecular frente a dos programas ampliamente utilizados, con resultados prometedores. Es posible el desarrollo de software experto por gente que no tiene educación formal como programador.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO DE OXIDOVANADIO(IV) CON EL FLAVONOIDE CRISINA

Martínez Medina Juan José<sup>1</sup>, Okulik Nora<sup>1</sup>, Ferrer Evelina<sup>2</sup> y Williams Patricia<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Nacional del Chaco Austral, Comandante Fernández N° 755, Presidencia Roque Sáenz Peña (3700), Chaco, Argentina.

<sup>2</sup> Centro de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Bv. 120 N° 1465, La Plata (1900), Buenos Aires, Argentina.

juanjoc\_mm09@yahoo.com.ar

**Introducción.** Los complejos del catión oxidovanadio(IV) y los antioxidantes naturales, flavonoides, presentan diferentes propiedades biológicas. En ese contexto hemos sintetizado el complejo  $[V^{IV}O(\text{crisina})_2\text{etanol}]$  (VO/cris) que fue caracterizado en solución etanólica como un monómero (con coordinación *trans*-octaédrica) y en estado sólido como un dímero (con coordinación *cis*-octaédrica)<sup>1</sup>. El estudio en solución implicó métodos espectroscópicos (UV-vis y EPR). La estructura del sólido fue propuesta en función de los datos espectroscópicos (FTIR, EPR y reflectancia difusa), análisis elementales y métodos térmicos. No se obtuvieron, cristales adecuados para difracción por rayos X. Por ese motivo, el objetivo del presente trabajo es estudiar las conformaciones posibles que adopta el complejo VO/cris empleando herramientas computacionales para elucidar los parámetros geométricos de los principales conformeros del VO/cris tanto en solución etanólica y como en el estado sólido.

**Resultados.** Tanto las optimizaciones como los cálculos vibracionales se realizaron empleando el funcional B3LYP combinado con el set de bases 6-31G\*\* para todos los átomos y 6-31+G\*\* para el oxígeno, método ya validado para sistemas similares<sup>2</sup>. Para el estudio en solución etanólica se diseñaron varios posibles conformeros *cis* y *trans*-octaédricos con la coordinación tipo acetilacetona (C=O y ArO<sup>-</sup> del anillo Flavan). Los resultados mostraron que los conformeros *trans* con dos ligandos crisina en posición ecuatorial y una molécula de etanol en posición apical presentan una estabilidad superior a los conformeros *cis*, con una diferencia energética de 5 Kcal/mol. Esto se correlaciona con los resultados obtenidos experimentalmente. Los mismos conformeros se optimizaron en fase gaseosa para modelar el estado sólido y en este caso no se logró la convergencia del conformero *trans*-octaédrico. No obstante, para una correcta descripción del estado sólido es necesario modelar el dímero y estudiar los puntos de contacto en la arquitectura supramolecular del complejo VO/cris. El dímero optimizado presenta diferentes tipos de puentes de hidrógeno que mantienen unidas las unidades monoméricas con una distancia de 8,5 Å entre los núcleos de vanadio. Estos resultados se correlacionan bien con los datos experimentales (FTIR y EPR) y con los datos cristalográficos de complejos similares.

**Conclusiones.** Los estudios teóricos permitieron elucidar los parámetros geométricos de los principales conformeros del VO/cris en solución etanólica y en el estado sólido y proponer interacciones en el dímero, a un costo computacional razonable.

#### Referencias

- 1) Naso, Luciana *et. al.*, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2010**, 15, 889-902.
- 2) Martínez Medina, Juan José *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, 487, 369-378.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE DOPAMINA, ÁCIDO ASCORBICO Y ACIDO URICO SOBRE GRAFENO

Meier Lorena<sup>1</sup>, Rossi Fernández Ana<sup>2</sup> y Castellani Norberto<sup>1,3</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Física del Sur, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca

<sup>2</sup> Instituto de Química del Sur, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca

<sup>3</sup> Departamento de Física, UNS, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca  
castella@criba.edu.ar

**Introducción:** Diversos métodos experimentales se han desarrollado para la determinación simultánea de dopamina (DA), ácido ascórbico (AA) y ácido úrico (AU). Entre ellos, el electroquímico ha recibido gran interés, por su sensibilidad, bajo costo y facilidad de operación<sup>1</sup>. No obstante, las señales de estas moléculas en los voltamogramas presentan superposición. Recientemente se ha propuesto el uso de grafeno como electrodo a fin de mejorar la detección de las mismas<sup>2</sup>.

**Resultados:** Los presentes cálculos se basan en la teoría DFT y fueron implementados con el código VASP. Se consideró la adsorción de DA, AA y AU sobre grafeno regular (G) y grafeno con una doble vacancia (GDV), de acuerdo a diferentes orientaciones adsorbato/substrato y posiciones relativas de los grupos funcionales de las moléculas. En la Fig. 1 se observan las geometrías más favorables sobre grafeno regular. En la Fig. 2 se grafican los valores relativos del potencial de oxidación (PO), calculados considerando procesos de oxidación desarrollados a partir de las diferentes especies adsorbidas, y comparados con resultados electroquímicos de CV y DPV.

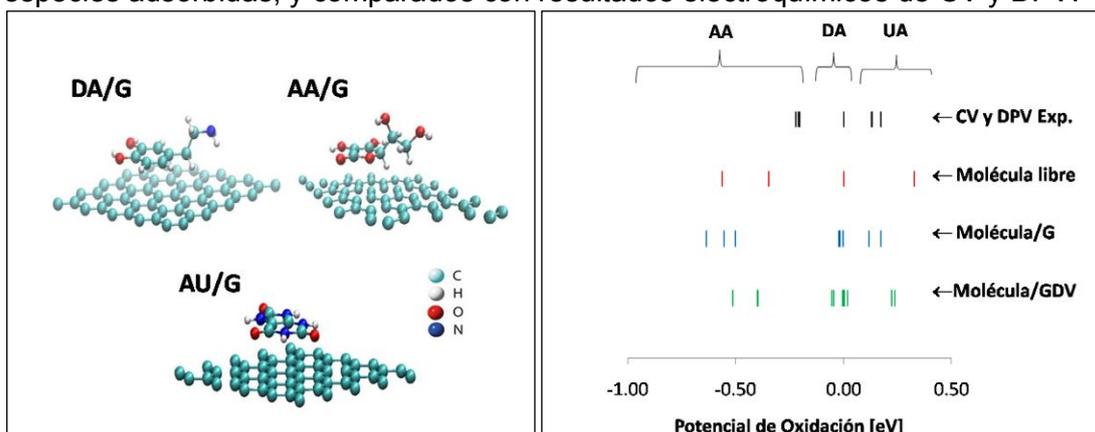


Fig. 1.

Fig. 2.

**Conclusiones:** Las orientaciones más favorables resultaron ser con las moléculas cuasi-coplanares a la superficie, con energías de enlace en el rango 0.45-0.75 eV. Los PO calculados, relativos a la molécula libre de DA, están en buen acuerdo con los resultados experimentales, mostrando la influencia de la configuración de adsorción.

#### Referencias

- 1) Ping, J., y otros, *Biosens. Bioelectron.*, **2012**, 34, 70-76.
- 2) Manbohi, A., y otro, *Sensing and Bio-Sensing Research*, **2019**, 23 100270.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE LA PRESENCIA DE AGUA EN LA ADSORCIÓN DE NaF SOBRE TiO<sub>2</sub>(101) ANATASA

Meier Lorena A.<sup>1</sup>, Morgade Cecilia I. N.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física del Sur (IFISUR-CONICET), Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, Bahía Blanca, B8000CP, Argentina

<sup>2</sup>Universidad Tecnológica Nacional, 11 de Abril 461, Bahía Blanca, B8000CP, Argentina

lmeier@uns.edu.ar

**Introducción:** El flúor (F) en concentraciones superiores a 1.7 mg/L<sup>1</sup> puede provocar problemas de salud como fluorosis dental y ósea, daño neurológico entre otros<sup>2</sup>. Siendo el consumo de agua esencial para la vida humana, la ingesta de éste elemento se vuelve mayor en zonas endémicas de alta concentración. El propósito del presente trabajo es analizar el efecto de TiO<sub>2</sub> estructura anatasa pura en la remediación de fluoruro en medio acuoso.

**Resultados:** Los resultados basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) fueron obtenidos empleando el código VASP utilizando una base de ondas planas y condiciones periódicas. Se estudió la adsorción de NaF sobre la superficie de anatasa con y sin presencia de agua.

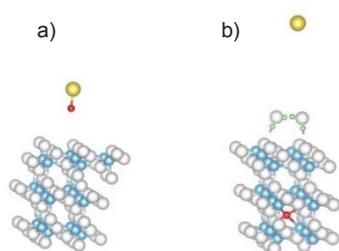


Fig. 1: Adsorción de NaF sobre TiO<sub>2</sub> anatasa: a) sin presencia de agua, b) con agua. Ti: celestes, O: blanco, F: rojo y Na: amarillo.

**Conclusiones:** En presencia de agua se produce la disociación de NaF facilitando la incorporación de F en la estructura de TiO<sub>2</sub> anatasa ocupando un sitio intersticial subsuperficial. La carga Bader de la primera capa de TiO<sub>2</sub> es negativa siendo mayor con la presencia de agua, desfavoreciendo la adsorción de aniones sobre la anatasa.

#### Referencias

- 1) Tor A., Danaoglu N., Arslan G., Cengeloglu Y. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 164, 271–278.
- 2) Tang Y., Guan X., Wang J., Gao N., McPhail M., Chusuei C. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 171, 774–779.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### BASE MOLECULAR DEL ACOPLAMIENTO JAZ-MYC, UNA INTERACCIÓN CLAVE EN LA RESPUESTA VEGETAL A ESTRÉS.

Miguel Ángel Méndez<sup>1\*</sup>, Sebastian Ayala-Ruano<sup>1</sup>, Jonas Goossens<sup>2</sup>, Laurens Pauwels<sup>2</sup>, Alain Goossens<sup>2</sup>, Antonio Leon-Reyes<sup>3</sup> y Samara Oña Chuquimarca<sup>1</sup>.

1. Grupo de Química Computacional y Teórica, Departamento de Ingeniería Química, Universidad San Francisco de Quito, Quito, Ecuador
2. Department of Plant Biotechnology and Bioinformatics, Ghent University, Ghent, Belgium
3. Laboratorio de Biotecnología Agrícola y de Alimentos, Ingeniería en Agronomía, Universidad San Francisco de Quito, Quito, Ecuador.

\*mmendez@usfq.edu.ec

**Introducción:** La exploración de los mecanismos moleculares de la defensa de plantas nos ha llevado a entender mejor estos sistemas fascinantes, sin embargo la dinámica completa de los procesos de reconocimiento y de acoplamiento proteína-proteína puede profundizarse con el uso de herramientas de modelación y aprendizaje automático. En particular nos interesa entender los mecanismos con que las plantas se adaptan a las amenazas bióticas y del medioambiente. La capacidad vegetal de respuesta ante estrés es de fundamental importancia para la agricultura y la seguridad alimentaria considerando que hay un riesgo real de cambios bruscos en el medio ambiente. El entender cómo las plantas responden al estrés será clave para desarrollos biotecnológicos, y agroquímicos futuros. Los experimentos *in silico* nos permiten a partir de las estructuras moleculares disponibles predecir aquellas que no se han resuelto aun, así como estudiar las interacciones y mecanismos de función con detalle atómico. En particular, reportamos la interacción entre miembros de la familia de proteínas JAZ con un factor de transcripción helice-lazo-helice MYC. Esta interacción es clave en la vía del ácido jasmónico, una molécula pequeña que modula la transcripción de genes relacionados a la respuesta de las plantas a estímulos ambientales (Pauwels and Goossens, 2011).

**Resultados y Conclusiones:** Se desarrollaron modelos moleculares de todas las proteínas de la familia JAZ (doce proteínas) y de PPD1 y PPD2 también miembros de la familia TIFY. Se desarrolló un flujo de trabajo que hace uso de estas estructuras, y de datos experimentales de mutagénesis puntual que indican la importancia de residuos individuales en la interacción proteína-proteína para mediante la integración de simulaciones de dinámica molecular (50 ns por complejo) y análisis de datos a través de algoritmos de aprendizaje automático mapear todas las proteínas e identificar y cuantificar la importancia de cada residuo (identificación de hot spots) en la interacción proteína-proteína con el factor de transcripción MYC3. Se verificaron las predicciones computacionales mediante la realización de experimentos Y2H (yeast-two-hybrid) donde se observó que la introducción de los aminoácidos clave (para incorporar el motivo SL\*\*FL\*\*\*R) indujo artificialmente en proteínas PPD la capacidad de interactuar con el factor de transcripción MYC3. Se realizaron mutaciones *in silico* de esos residuos en proteínas PPD1 y PPD2 y la cuantificación teórica de la energía de interacción está en correspondencia con los experimentos de Y2H realizados (Oña, 2020).

#### Referencias

- 1) Oña, S. et al, *Frontiers in Plant Science*, **2020**, 11, artículo 1139.
- 2) Pauwels, L. and Goossens, A., **2011**. *Plant Cell*. 23, 3089-3100



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Cinética de las Reacciones $HX/HOX + CHO \rightarrow H/HO + XCHO$ ( $X=Cl, Br$ )

Miranda, Matias O.<sup>1,2</sup>, Duarte, Darío J. R.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> IQUIBA-NEA (UNNE-CONICET) Avenida Libertad 5460 (3400) Corrientes.

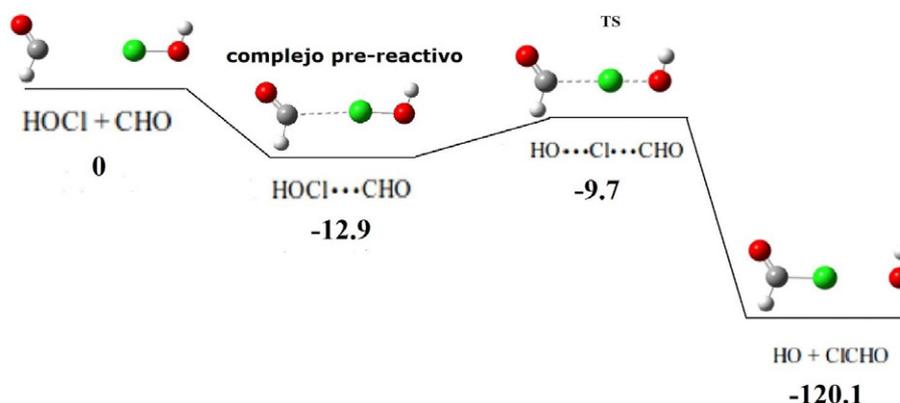
<sup>2</sup> LEMYP (FACENA-UNNE) Avenida Libertad 5460 (3400) Corrientes.

Email de contacto: djr\_duarte@hotmail.com

**Introducción.** El radical formilo (CHO) es un intermediario reactivo de importancia atmosférica.<sup>1</sup> La reactividad entre CHO y compuestos halogenados presentes en la atmósfera ha sido poco explorada. Para evaluar posibles mecanismos de reacción entre el CHO y algunos reservorios de halógeno, se realizó un estudio teórico de las reacciones  $RX + CHO \rightarrow R + XCHO$  ( $X = Cl, Br$ ;  $R = -H, -OH$ ).

**Metodología.** Las optimizaciones fueron realizadas a M06-2X/aug-cc-pVTZ. Las energías fueron calculadas a QCISD/aug-cc-pVTZ. Se obtuvieron las constantes cinéticas de cada reacción aplicando la Teoría Clásica del Estado de Transición.

**Resultados.** Las optimizaciones revelan que en todas las reacciones se forma un complejo pre-reactivo estabilizado por un enlace de halógeno (ver figura 1).



**Figura 1.** Diagrama de la reacción  $CHO + HOCl \rightarrow ClCHO + OH$ , con sus respectivas estructuras y energías relativas (en kJ/mol) respecto a los reactivos aislados.

Las reacciones  $HOX + CHO$  presentan una energía de activación negativa, lo cual ya se había observado en otras reacciones radical-molécula.<sup>2</sup> Las constantes cinéticas de estas reacciones se obtuvieron por medio del modelo propuesto por Singleton y Cvetanovic.<sup>3</sup> Además se informan las constantes cinéticas globales de 200 a 400 K.

**Conclusiones.** Se estudiaron los mecanismos de reacción entre el CHO y algunos reservorios de halógeno presentes en la atmósfera. Las propiedades termoquímicas obtenidas se corresponden con los datos experimentales extraídos de la literatura. Estudios experimentales futuros permitirán evaluar el éxito de los modelos cinéticos propuestos.

#### Referencias bibliográficas

- Wayne, R.P. Chemistry of Atmospheres, 2nd ed.; ClarendonPress: Oxford, UK, 1991.
- Idaboy, A.; Raúl, J.; J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 3715-3720.
- Singleton, D. L.; Cvetanovic, R. J.J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 6812.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Estudio teórico sobre la distorsión tetragonal en supercristales de nanopartículas recubiertas de ligandos

Missoni, Leandro<sup>1</sup>, Tagliacruzchi, Mario<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Argentina.

<sup>2</sup> CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

mario@qi.fcen.uba.ar

**Introducción** La formación de estructuras ordenadas de nanopartículas, conocidas como supercristales (SCNPs), ha surgido en las últimas décadas como estrategia para el diseño de nuevos materiales. En este trabajo, se propuso estudiar los motivos que influyen en la formación de SCNPs de baja simetría, en particular el caso tetragonal centrado en el cuerpo (TCC).

**Resultados** Los SCNPs suelen cristalizar en estructuras cúbicas centradas en las caras, lo cual es esperable para un sistema de esferas rígidas. Sin embargo, experimentalmente suelen encontrarse estructuras no compactas. El caso de estructuras tetragonales es de particular interés, debido a ser raramente encontrado en partículas micrométricas. Las asimetrías presentes en el sistema suelen relacionarse con la estabilidad de estructuras TCC. En este trabajo, dos hipótesis que explican dicha estabilidad son puestas a prueba: i) La influencia del sustrato sobre el cual se depositan las NPs y ii) La presencia de NPs facetadas, y su posible influencia en el grado de cubrimiento por ligandos. Se utilizó una herramienta teórica recientemente desarrollada, basada en mecánica estadística, conocida como teoría molecular. Esta herramienta nos permite considerar de forma explícita la morfología y distribución de ligandos superficiales en las NPs, el arreglo espacial de NPs en las distintas fases cristalinas, y el contenido de solvente en la misma. De esta manera, se logra obtener información sobre propiedades estructurales y de energía libre de cada sistema estudiado. Se modelaron 3 tipos de SCNPs: i) Celdas BCT de NPs esféricas, con y sin sustrato y ii) Celdas BCT de NPs octaédricas truncadas, sin sustrato. Se analizaron aproximadamente 150 casos independientes. Así, fue posible construir diagramas de fase para distintos tipos de SCNPs. Mediante esta metodología encontramos que la presencia de sustrato en SCs de NPs esféricas estabiliza estructuras TCC en una pequeña región del diagrama de fases. Por otro lado, las NPs facetadas muestran tener una fuerte influencia en la estabilización de estructuras TCC.

**Conclusiones** Mediante el uso de la teoría molecular, se logró construir diagramas de fase para SCNPs tanto esféricas como facetadas. Estos resultados permiten comprender la influencia de los distintos parámetros que permiten la formación de SCNPs de simetría tetragonal centrada en el cuerpo.

#### Referencias

- 1) Missoni, L. L., & Tagliacruzchi, M., *ACS nano*, **2020**, 14(5), 5649-5658.
- 2) Fan, Z., & Grünwald, M., *Journal of the American Chemical Society*, **2019**, 141(5), 1980-1988.
- 3) Lokteva, I., *The journal of physical chemistry letters*, **2019**, 10(20), 6331-6338.



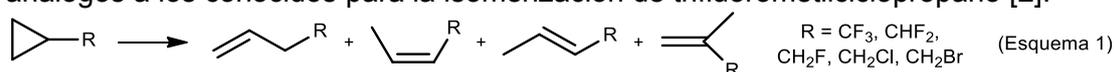
## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MODELADO QUÍMICO-CUÁNTICO DE HALOMETILCICLOPROPANOS DE INTERÉS AMBIENTAL Y SUS PRODUCTOS DE ISOMERIZACIÓN TÉRMICA

Yeljair Monasca y María Paula Badenes

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, 1900 La Plata, Argentina  
yemonasca@inifta.unlp.edu.ar, mbadenes@inifta.unlp.edu.ar

**Introducción.** Los ciclopropanos sustituidos ocupan un lugar importante como productos intermedios en síntesis orgánica con distintos campos de aplicación, incluyendo la química medicinal y agroquímica [1]. El uso de muchos de estos derivados sustituidos puede resultar en su emisión a la atmósfera. Por lo tanto, el conocimiento de las propiedades termoquímicas de estas especies es fundamental para entender su estabilidad, predecir sus vías de reacción y evaluar su potencial impacto sobre el medio ambiente. Sin embargo, los datos disponibles al respecto siguen siendo muy limitados. En razón de lo anterior, este trabajo presenta un estudio teórico sobre las estructuras moleculares y entalpías de formación estándar ( $\Delta H_{f,298}$ ) de halometilciclopropanos y sus productos de isomerización térmica en fase gaseosa (Esquema 1). Estos productos son análogos a los conocidos para la isomerización de trifluorometilciclopropano [2].



**Resultados.** Se determinaron las entalpías de formación  $\Delta H_{f,298}$  para los conformeros más estables de las especies de interés a partir de reacciones isodésmicas a diferentes niveles de teoría, tales como B3LYP/6-311++G(3df,3pd), MN15/6-311++G(3df,3pd), G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd), etc. A continuación, se presenta un promedio de los valores obtenidos a este último nivel (en kcal mol<sup>-1</sup>, con un error de  $\pm 2,0$  kcal mol<sup>-1</sup>):

R =	CF <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> F	CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>2</sub> Br
c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> R	-152,8	-94,0	-39,5	-1,2	10,1
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> R	-158,4	-100,0	-45,0	-6,7	4,7
cis-CH <sub>3</sub> CH=CHR	-156,4	-98,6	-44,8	-7,2	3,8
trans-CH <sub>3</sub> CH=CHR	-158,2	-100,7	-46,6	-8,7	2,5
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )R	-159,1	-101,7	-47,6	-9,9	1,2

**Conclusiones.** Las entalpías de formación estimadas para CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, *cis*- y *trans*-CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>Cl presentan muy buen acuerdo con los valores reportados en la literatura de -6,9, -9,0 y -10,3 kcal mol<sup>-1</sup> [3], respectivamente. Así mismo, estos resultados contribuyen a ampliar los parámetros termoquímicos disponibles para ciclopropanos sustituidos con grupos carbohalogenados y alquenos relacionados.

#### Referencias

- 1) Salaün, J., *Top. Curr. Chem.*, **2000**, 207, 1-67.
- 2) Plazcek, D.W., Rabinovitch B.S., *J. Phys. Chem.*, **1965**, 69, 2141-2145.
- 3) Levanova, L.V., et al., *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, **1974**, 48, 1113-1114.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Inmovilización de una lipasa de *Candida rugosa* sobre óxidos mixtos como plataforma biocatalítica: análisis *in silico* de la interacción proteína-soporte

Morales, Andrés Hernán<sup>1</sup>, Hero, Johan Sebastian<sup>1</sup>, Lascano, Gonzalo Andrés<sup>1</sup>, Martínez, María Alejandra<sup>1</sup>, Gómez, María Inés<sup>2</sup>, Romero, Cintia Mariana<sup>1</sup> y Ledesma, Ana Estela<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Planta Piloto de Procesos Industriales Microbiológicos (PROIMI-CONICET). Av. Belgrano y Pasaje Caseros. San Miguel de Tucumán.

<sup>2</sup> Universidad Nacional de Tucumán. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Cátedra de Química Inorgánica. Ayacucho 449. San Miguel de Tucumán.

<sup>3</sup> Centro de Investigación en Biofísica Aplicada y Alimentos (CIBAAL-UNSE-CONICET). Ruta Nacional N°9 Km 1125. Santiago del Estero.

anael@unse.edu.ar

#### Introducción

Las técnicas de inmovilización enzimática mejoran la actividad, especificidad y estabilidad de enzimas empleadas en la industria. Una de las técnicas más simples y económicas se basa en la adsorción física de la proteína a un soporte, donde el tipo de interacción que ocurre entre la superficie del soporte y la enzima puede resultar de mucha utilidad para entender y predecir diferentes fenómenos.

El objetivo de este trabajo consiste en evaluar mediante herramientas computacionales las posibles interacciones durante la inmovilización de una lipasa de *Cándida rugosa* sobre soportes de óxidos mixtos ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  y  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ).

#### Resultados

Las estructuras *in silico* de los óxidos fueron generadas y analizadas con el paquete de programas Gaussian16 y los estudios de interacción proteína-óxido con el programa AutoDock4.2. Los óxidos fueron generados como redes ortorrómbicas y cúbicas tridimensionales duplicando la celda unidad a lo largo de uno de los planos cristalinos, y la interacción se estudió sobre toda la superficie de la enzima en las conformaciones abierta y cerrada. Los resultados mostraron que ambos óxidos interactúan de distinta manera con la enzima, con energías de unión de -5,81 kcal/mol y -8,03 kcal/mol para  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  y  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , respectivamente para la lipasa en conformación abierta. Los aminoácidos involucrados en la interacción fueron Pro65-Leu78-Val127-Gly128-Thr132-Phe133-Glu208-Phe296-Leu297-Phe344-Thr347-Ser450-Ile453 para  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  y Pro65-Gly123-Val127-Gly128-Gly129-Phe133-Thr132-Phe296-Leu297-Phe344-Phe448-Ser450-Val454-Tyr458 en  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , predominando interacciones hidrofóbicas.

#### Conclusiones

Mediante técnicas *in silico*, se caracterizó el sitio de unión de *Cándida rugosa* sobre soportes de óxidos mixtos y se evaluaron las interacciones involucradas en dicho proceso. Ambos óxidos interactúan de distinta manera con la enzima, prediciéndose interacciones pi-catión para el óxido mixto de calcio.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1) Hoarau, M., *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, 15, 539-551.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

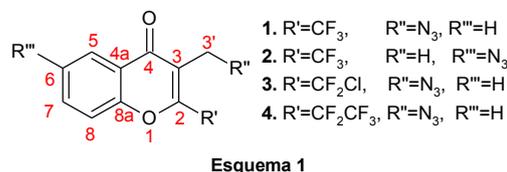
### AZIDOMETIL CROMONAS 1: ESTUDIOS EN SOLUCIÓN, GAS Y FASE SÓLIDA

Narváez Ena,<sup>1</sup> Alcívar Christian,<sup>2</sup> Bonilla Pablo,<sup>2</sup> Pabón Kevin,<sup>2</sup> Ulic Sonia,<sup>1,3</sup> Jios Jorge,<sup>4</sup> Heredia-Moya Jorge,<sup>5</sup> Piro Oscar,<sup>6</sup> Echeverría Gustavo<sup>6</sup>

<sup>1</sup>CEQUINOR-CONICET. Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Bv. 120 N° 1465 (1900) La Plata, Argentina. <sup>2</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador. <sup>3</sup>Departamento de Cs. Básicas, Universidad Nacional de Luján, Rutas 5 y 7, (6700) Luján, Buenos Aires, República Argentina. <sup>4</sup>Laboratorio UPL (UNLP-CIC), Cno. Centenario e/505 y 508, (1897) Gonnet, Argentina. <sup>5</sup>Centro de Investigación Biomédica (CENBIO), Facultad de Ciencias de la Salud Eugenio Espejo, Universidad UTE, 170147 Quito, Ecuador. <sup>6</sup>IFLP-CONICET. Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, CC. 67 (1900) La Plata, Argentina  
Gaby\_93\_@hotmail.es

**Introducción:** El heterociclo cromona conteniendo el grupo azida, reconocido por su alta reactividad como grupo bidentado, está escasamente estudiado.<sup>1</sup> Los derivados de azida son utilizados como intermediarios en reacciones de acoplamiento de porciones estructurales conocida como “click chemistry” y permiten el acceso a 1,2,3-triazoles,<sup>1</sup> que son importantes debido a su relevancia biológica.<sup>2</sup>

**Resultados:** La síntesis de los nuevos compuestos (esquema 1) se llevó a cabo utilizando como sustrato de partida cromonas 6-bromo y 3-bromometil sustituidas, las cuales se hicieron reaccionar con NaN<sub>3</sub> en acetona a temperatura ambiente con tiempos de reacción



1. R'=CF<sub>3</sub>, R''=N<sub>3</sub>, R'''=H
2. R'=CF<sub>3</sub>, R''=H, R'''=N<sub>3</sub>
3. R'=CF<sub>2</sub>Cl, R''=N<sub>3</sub>, R'''=H
4. R'=CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, R''=N<sub>3</sub>, R'''=H

de 12 a 120 h y rendimientos entre 28 y 97%. Los espectros IR mostraron bandas intensas entre 2172 y 2098 y cm<sup>-1</sup> atribuidas al estiramiento antisimétrico del grupo azida, mientras que en Raman en el intervalo de 2123-2095 cm<sup>-1</sup> como bandas de baja intensidad. La espectrometría de masas evidenció para todos los compuestos un pico [M+•-28] con abundancias del 7-38% atribuible a la pérdida de nitrógeno molecular, lo que confirma el peso molecular de la especie M+•. En los espectros de <sup>1</sup>H-RMN, los protones del grupo metileno se detectan a campos bajos (4,46-4,53 ppm), debido a la influencia del grupo azido como fuerte aceptor de electrones. En UV-Vis, las absorciones localizadas entre 221-230 nm y 244-250 nm se asignaron transiciones electrónicas n→π\* del grupo azida.

**Conclusiones:** Mediante técnicas espectroscópicas (IR, Raman, UV-Vis y RM) y espectrométricas (CG-MS, HPLC), asistidas con cálculos químico cuánticos con un nivel de teórica DFT (B3LYP/6-311++G(d,p)), permitieron la elucidación estructural de las nuevas azidometil cromonas.

#### Referencias:

- 1 S. M. Tome, A. C. Tome, R. G. Soengas and A. M. S. Silva, *Curr. Org. Chem.*, 2018, **22**, 1307–1325.
- 2 V. Nalla, A. Shaikh, S. Bapat, R. Vyas, M. Karthikeyan, P. Yogeeswari, D. Sriram and M. Muthukrishnan, *R. Soc. open Sci.*, 2018, **5**, 171750.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

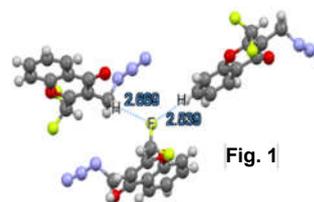
### AZIDOMETIL CROMONAS 2: ESTRUCTURA E INTERACCIONES EN 3-AZIDOMETIL-2-DIFLUOROMETIL CROMONA

Narváez Ena,<sup>1</sup> Alcívar Christian,<sup>2</sup> Bonilla Pablo,<sup>2</sup> Ulic Sonia,<sup>1,3</sup> Jios Jorge,<sup>4</sup> Heredia-Moya Jorge,<sup>5</sup> Piro Oscar,<sup>6</sup> Echeverría Gustavo,<sup>6</sup> Ramos Luis<sup>7</sup>

<sup>1</sup>CEQUINOR-CONICET. Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Bv. 120 N° 1465 (1900) La Plata, Argentina. <sup>2</sup>Fac. Cs. Químicas, Universidad Central del Ecuador, Ecuador. <sup>3</sup>Departamento de Cs. Básicas, Universidad Nacional de Luján, Rutas 5 y 7, (6700) Luján, Buenos Aires, República Argentina. <sup>4</sup>Laboratorio UPL (UNLP-CIC), Cno. Centenario e/505 y 508, (1897) Gonnet, Argentina. <sup>5</sup>Centro de Investigación Biomédica, Facultad de Ciencias de la Salud Eugenio Espejo, Universidad UTE, Quito, Ecuador. <sup>6</sup>IFLP-CONICET. Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, CC. 67 (1900) La Plata, Argentina. <sup>7</sup>Centro de Investigación de Alimentos CIAL, Universidad UTE, Ecuador. gaby\_93\_@hotmail.es

**Introducción:** Las cromonas son un grupo de compuestos de gran interés debido a sus propiedades biológicas,<sup>1</sup> lo cual ha llevado a realizar estudios exhaustivos tanto experimentales como teóricos para determinar su comportamiento estructural en estado sólido. En este trabajo se profundiza en el análisis de interacciones intra e intermoleculares, utilizando herramientas computacionales como Crystalexplorer17.5 que permitieron el estudio de la superficie de Hirshfeld<sup>2</sup> de una nueva cromona: 3-azidometil-2-difluorometilcromona.

**Resultados:** La síntesis se llevó a cabo por reacción de sustitución con  $\text{NaN}_3$  sobre 3-bromometil-2-difluorometil cromona en condiciones suaves obteniendo el compuesto con un 70%. El derivado de azido cromona fue caracterizado por espectroscopia IR, donde se observó una banda muy intensa asignada al estiramiento antisimétrico del grupo azida en  $2105 \text{ cm}^{-1}$ . La estructura cristalina fue resuelta por difracción en rayos-X en monocristal. La conformación observada en la red guarda un buen acuerdo con la de menor energía determinada por cálculos teóricos. El estudio de la superficie de Hirshfeld evidenció contactos intermoleculares:  $\text{C7-H7}\cdots\text{F-C2}'$  y  $\text{C2}'\text{-F}\cdots\text{H3}'\text{-C3}'$  (**Fig. 1**) con distancias de 2,539 y 2,669 Å, respectivamente, que pueden considerarse como enlaces tipo puente de hidrógeno. Además, de acuerdo con la contribución relativa de los contactos, las interacciones  $\text{F}\cdots\text{H}$  representan el 23% y evidencian su importancia en la estabilización de la estructura cristalina.



**Conclusiones:** La superficie de Hirshfeld resultó una herramienta adecuada para el estudio de los contactos intermoleculares, dado que evidenció la relevancia de las interacciones  $\text{F}\cdots\text{H}$  en la estabilización de la red cristalina.

#### Referencias:

- 1 S. K Sharma, S. Kumar, K. Chand, A. Kathuria, A. Gupta and R. Jain, *Curr. Med. Chem.*, 2011, **18**, 3825–3852.
- 2 S. K. Seth, D. Sarkar and T. Kar, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 4528–4535.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LA SILICA PRÍSTINA Y AMINO-FUNCIONALIZADA PARA EL TRANSPORTE DE LA DROGA AMPICILINA

Nosedá Grau Emilia<sup>1,2</sup>, Dodero Gabriela<sup>2</sup> y Simonetti Sandra<sup>2,3</sup>.

<sup>1</sup> Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Calle 526 entre 10 y 11, 1900 La Plata, Argentina

<sup>2</sup> Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB - Bahía Blanca, Argentina.

<sup>3</sup> Universidad Tecnológica Nacional (UTN), 11 de Abril 461, B8000LMI - Bahía Blanca, Argentina.

email: [ssimonet@uns.edu.ar](mailto:ssimonet@uns.edu.ar)

#### Introducción

Los nanoportadores de fármacos se presentan como plataformas prometedoras para portar y administrar biomoléculas, y así mejorar la eficacia terapéutica de los medicamentos. La ampicilina es un derivado de la penicilina de amplio espectro utilizado para tratar variadas infecciones bacterianas. Debido a su gran utilidad y bajo costo, la ampicilina puede utilizarse como un medicamento modelo para estudiar los procesos de adsorción de fármacos en materiales porosos como la sílica. Al respecto, los métodos DFT se han convertido en una herramienta importante para comprender el comportamiento de los materiales durante la adsorción de moléculas en superficies sólidas. En este trabajo mediante cálculos DFT estudiamos la adsorción del fármaco ampicilina en dos planos característicos de la sílica, las superficies hidroxiladas  $\text{SiO}_2(001)$  y  $\text{SiO}_2(111)$ . Se analiza la mejora en la adsorción cuando el sistema se funcionaliza con grupos amino, y se estudian los cambios en la adsorción para las especies de la ampicilina dependientes del pH.

#### Resultados

Durante la adsorción, la molécula de ampicilina se aproxima en ambas superficies mediante sus átomos de nitrógeno y oxígeno, siendo más estable en la superficie  $\text{SiO}_2(001)$ . La estabilidad depende de los enlaces puente hidrógeno formados, y esto está de acuerdo con la densidad de silanoles de las superficies. La estabilidad de la ampicilina en  $\text{SiO}_2(111)$  se ve favorecida cuando la superficie se funcionaliza con los grupos amino, y se observa la mayor energía de adsorción en presencia de la especie desprotonada, a pH básico. Los cambios se atribuyen principalmente a la modificación de la distribución del HOMO-LUMO en comparación con la especie neutra, y en consecuencia, a las nuevas interacciones con la superficie funcionalizada que contribuyen con nuevos estados cerca del nivel de Fermi.

#### Conclusiones

La molécula de ampicilina es más estable en la superficie que posee mayor densidad de silanoles debido a la mayor cantidad de enlaces puente hidrógeno formados. La estabilidad mejora con la funcionalización, y es dependiente del pH (o de la especie predominante a cada pH).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y ENERGÉTICO DE NANOTUBOS DE CARBONO MODIFICADOS CON PLATINO

Nuñez José<sup>1,2</sup>, Belletti Gustavo<sup>1,2</sup>, Tielens Frederik<sup>3</sup> y Quaino Paola<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Química – Universidad Nacional del Litoral

<sup>2</sup>Instituto de Química Aplicada del Litoral (CONICET – UNL)

<sup>3</sup>General Chemistry (ALGC) – Materials Modelling Group, Vrije Universiteit Brussel (Free University Brussels – VUB), Pleinlaan 2, 1050 Brussel, Belgium

[jose.n@fcb.unl.edu.ar](mailto:jose.n@fcb.unl.edu.ar)

El platino es ampliamente conocido por su alta actividad catalítica en reacciones de interés tecnológico y científico como HER, OER, water splitting, water-gas shift, entre otras. Sin embargo, se trata de un material precioso y sumamente caro, por lo cual es imperante reducir su utilización. Una de las maneras de lograrlo es mediante la síntesis de nuevos compuestos con bajas proporciones de Pt que mantengan las características deseables del mismo. En este sentido, los nanotubos de carbono (CNT) han mostrado interesantes y únicas propiedades físicas y químicas (estructura tubular, alta estabilidad química, baja resistividad, alta conductividad térmica y eléctrica, y una enorme área superficial) que les permiten ser considerados excelentes materiales de electrodo, tanto individualmente como modificados con otro tipo de átomos, moléculas o iones conformando nuevos compuestos híbridos. Aunque la modificación de CNTs con Pt ha sido estudiada en diversos trabajos teóricos, ninguno presenta un análisis de la inserción gradual y sistemática de pocos átomos de platino sobre el nanotubo. En el presente trabajo fueron utilizados métodos computacionales *ab-initio* para modelar la adsorción de átomos, dímeros y trímeros de Pt sobre la superficie externa de nanotubos de carbono de quiralidad (5,5), con el objeto de estudiar la estabilidad energética, geometría y magnetización total de estos sistemas híbridos.

Nuestros resultados indican que la adsorción de átomos, dímeros y trímeros de Pt sobre la superficie del CNT (5,5) es energéticamente favorable en todos los casos analizados, produciéndose una respuesta magnética considerable en algunos de estos sistemas. Adicionalmente, la aglomeración de átomos de Pt se ve favorecida frente a su dispersión sobre la superficie carbonosa.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la adsorción de Pt sobre CNT es factible y genera estructuras interesantes para un posterior análisis riguroso de los centros o zonas reactivas, y posteriormente de la reactividad química de estos sistemas híbridos en reacciones de interés tanto académico como tecnológico.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TEÓRICO DEL SOLVATOCROMISMO DE MICONAZOL

Olivares Fernando Gabriel<sup>1</sup>, Castillo Marcelo Omar<sup>2</sup>, Barúa María Gloria<sup>1</sup>, Escalada Juan Pablo<sup>1</sup> y Pinto Vitorino Graciela<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>ITA, UARG, UNPA, Av. Piloto "Lero" Rivera y Av. Gdor. Gregores S/N, Río Gallegos, 9400, Santa Cruz, <sup>2</sup>Dpto. de Química, <sup>3</sup>Dpto. de Farmacia, FCNyCS, UNPSJB, Km. 4, 9000, Comodoro Rivadavia, Chubut.  
folivares@uarg.unpa.edu.ar

**Introducción:** Los azoles son grupos farmacofóricos heterocíclicos que contienen átomos de nitrógeno con alta actividad antifúngica. El miconazol (MNZ) presenta un grupo imidazol, cuyo estudio ha cobrado relevancia como fármaco habitual en la práctica clínica, con potencial uso frente a la infección por SARS-CoV-19. Se realizó el estudio experimental y teórico del solvatocromismo de MNZ en siete solventes polares puros, tres próticos y cuatro apróticos, a fin de analizar las interacciones soluto-solvente y las energías de solvatación. La geometría molecular de MNZ se optimizó mediante B3LYP 6-31G+(d) y los espectros de absorción al UV-Vis y el efecto disolvente se simuló utilizando IEF PCM con el mismo nivel de cálculo, empleando la teoría del funcional autoconsistente dependiente del tiempo TDSCF. Los resultados se analizaron mediante la ecuación de relaciones lineales de energía libre de Kamlet y Taft y la ecuación de Catalán. **Resultados:** Existe correlación en las  $\lambda_{\text{máx}}$  de absorción al UV-Vis entre los datos experimentales y los teóricos a partir de solventes con momento dipolar mayor a 1,36 D. Las energías de solvatación calculadas fueron menores para solventes de mayor polaridad. Los resultados de las ecuaciones de Kamlet y Taft obtenidas con los datos experimentales y computacionales coinciden en la importancia del parámetro  $\beta$  (capacidad aceptora de puente hidrógeno), con una contribución relativa del 37,23 % y 55,77 %, respectivamente. Mientras que la ecuación de Catalán destacó, en ambos casos, el parámetro SP (polarizabilidad), con una contribución relativa del 76,6 % y 90,43 %, respectivamente. **Conclusiones:** Los valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  de absorción al UV-Vis calculados y experimentales coinciden aceptablemente para los solventes estudiados. Los  $\Delta E_{\text{sol}}$  se correlacionan con los datos experimentales de solubilidad del MNZ en los solventes próticos. El análisis computacional mediante la ecuación de Kamlet y Taft revela con el valor del parámetro  $\beta$ , la interacción específica aceptora de enlaces puente hidrógeno del MNZ en correlación con los grupos éter e imidazol de su estructura química. Con la ecuación de Catalán se correlaciona teóricamente, por medio del valor del parámetro SP, la magnitud de su polarizabilidad. Se concluye que en el solvatocromismo del MNZ intervienen interacciones soluto-solvente específicas y no específicas, siendo estas últimas las que prevalecen.

#### Referencias

- 1) Vicente da Silva, W. *et al.*, *Interfaces*, **2020**, 8(3), 636-648.
- 2) Miotke, M. y Józefowicz, M, *J. Mol. Liq.*, **2017**, 230, 129-136.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

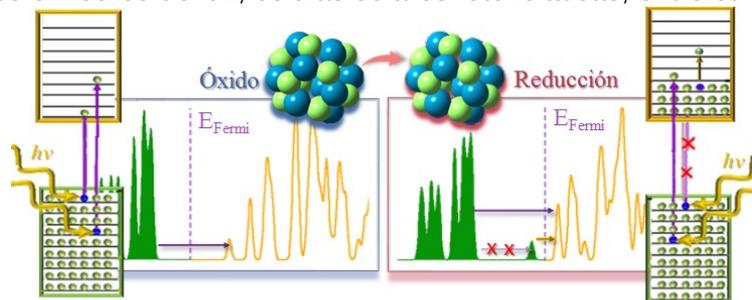
### ORIGEN DE LA RENORMALIZACIÓN DEL GAP ÓPTICO EN SEMICONDUCTORES DE TIPO N

Rovasio Valentina A.<sup>1</sup>, Oviedo, María Belén.<sup>1,3</sup>, A. M. Baruzzi<sup>2,3</sup> y R. A. Iglesias<sup>2,3</sup>

- 1- Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina
- 2- Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina
- 3- Instituto de Investigaciones en Físico-química de Córdoba (INFIQC), CONICET, Córdoba, Argentina  
mboviedo@unc.edu.ar

**Introducción:** Experimentalmente se ha observado que al aplicar un potencial eléctrico a un punto cuántico semiconductor se genera un aumento de la concentración de portadores de carga negativa en la banda de conducción cristalina (BCC), resultando en un ensanchamiento del gap óptico que se observa en el espectro de absorción.<sup>1</sup> Este efecto se conoce como corrimiento de Burstein-Moss.<sup>2,3</sup> En este trabajo se muestra, a partir de simulaciones computacionales de primeros principios, el origen y la magnitud de la renormalización del ensanchamiento del gap óptico.

**Resultados y Conclusiones:** Demostramos, contrariamente a lo que sostiene el paradigma actual, que la contribución fundamental a la renormalización del gap óptico corresponde a la reestructuración de la estructura electrónica de la BCC, en lugar del corrimiento rígido del nivel de Fermi y de los bordes de las bandas electrónicas del semiconductor. Por otra parte, mostramos que la reestructuración de la BCC y el efecto de Burstein-Moss depende de la polaridad del solvente. Estos resultados brindan un panorama de las condiciones óptimas para modular el gap óptico de los puntos cuánticos semiconductores, como por ejemplo la elección de los átomos o iones dopantes y solventes. La importancia de modular este gap se debe a que estos puntos cuánticos son una parte esencial de la mayoría de los dispositivos optoelectrónicos, como diodos emisores de luz, células solares fotovoltaicas, entre otros.



#### Referencias

- 1) Jacobsson T. J.; Edvinsson T. J. *Phys. Chem. C*. **2014**, *118*, 12061-12072.
- 2) Burstein, E. *Phys. Rev.* **1954**, *93*, 632-633.
- 3) Moss, T. S. *Proc. Phys. Soc. London, B* **1954**, *67*, 775-782



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE ALGORITMO PARA LA PREDICCIÓN ESTRUCTURAL Y ESTABILIDAD ENERGÉTICA DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE ZN(II)

Pascua Diego A., Naso Luciana G., Lavecchia Martín J.

CEQUINOR (CONICET-CCT La Plata, Fac. de Ciencias Exactas - UNLP), Bvd. 120  
N°1465, 1900 La Plata.

[diegoagustin.pascua@gmail.com](mailto:diegoagustin.pascua@gmail.com)

#### Introducción

La Química de coordinación es importante desde el punto de vista biológico, tanto por la presencia de metales en metaloproteínas como en la obtención de metalofármacos. La resolución de las estructuras cristalinas en muchos casos resulta difícil y existe la necesidad de utilizar metodologías de predicción computacional de estructuras cristalinas. Por esta razón se planteó el desarrollo de un programa, basado en métodos de mecánica molecular y métodos cuánticos, que permita la generación automática de estructuras de complejos de Zn(II) con ligandos orgánicos y establezca un orden de estabilidad para una determinada estequiometría<sup>1</sup>.

#### Resultados

Se estudió un conjunto de prueba de complejos de Zn(II), de los cuales se cuenta con la estructura experimental. La generación de las estructuras se realizó mediante adición por etapas, utilizando Open Babel con el campo de fuerza UFF y el método de minimización Steepest Descent. Se exploró además la optimización de estas estructuras con los métodos semi-empíricos PM6 y PM7.

La comparación de las estructuras experimentales con las correspondientes generadas por los distintos métodos indicó que la optimización mediante mecánica molecular produce geometrías ligeramente más próximas a la estructura experimental respecto a los métodos semi-empíricos.

Los resultados de estabilidad energética, de acuerdo a la entalpía de reacción ( $\Delta H_r = H_f(\text{complejo}) - \sum H_f(\text{ligandos})$ ) señalan que tanto el método de mecánica molecular y la subsiguiente optimización con PM6 ubican a las estructuras generadas correspondientes con las estructuras experimentales entre las de menor energía, siendo los resultados, en general, similares entre ambos métodos.

#### Conclusiones

La metodología seleccionada para generar estructuras, empleando métodos de mecánica molecular y métodos semi-empíricos, presenta resultados prometedores para predecir posibles complejos de Zn(II). Esta información, combinada con conocimientos previos y/o alguna técnica complementaria, sería de gran utilidad para aquellos casos donde no ha sido posible determinar experimentalmente la estructura. Adicionalmente, la posibilidad de generar estructuras podrían aprovecharse como punto de inicio para otros métodos de simulación de mayor costo computacional.

#### Referencias

- 1) Pascua Diego A., Naso Luciana G., Lavecchia Martín J., Automatic Complex Generator, 30 Oct 2020, [www.gitlab.com/nippurdelagash/automatic-complex-generator](http://www.gitlab.com/nippurdelagash/automatic-complex-generator)



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE PROTEÍNAS CORONA EN NANOPARTÍCULAS DE PLATA DE SÍNTESIS BIOLÓGICA

Paterlini Paula<sup>1</sup>, Ledesma Ana<sup>2</sup>, Álvarez Analia<sup>1</sup> y Romero Cintia<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Planta Piloto de Procesos Industriales Microbiológicos- (PROIMI-CONICET), Av. Belgrano y Pasaje Caseros, T4001 MV Tucumán, Argentina

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Biofísica Aplicada y Alimentos (CIBAAL-UNSE-CONICET), Departamento Académico de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnologías, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Av. Belgrano Sur 1912, (4200) Santiago del Estero, Argentina.

[paula\\_paterlini@hotmail.com](mailto:paula_paterlini@hotmail.com)

Las nanopartículas (NPs) obtenidas por síntesis biogénica se caracterizan por poseer un recubrimiento de biomoléculas adsorbidas sobre la superficie, las cuales actúan como agentes estabilizadores, controlan el tamaño de la NP y le otorgan propiedades físico-químicas y biológicas únicas. Estas proteínas son conocidas como proteínas corona [1] [2]. El objetivo de este trabajo fue analizar la conformación en capas de proteínas previamente identificadas sobre la superficie de NPs de plata (AgNPs) sintetizadas por la cepa *Streptomyces* sp. M7.

Las proteínas estudiadas fueron: TerD, superóxido dismutasa, glucosa-6-fosfato isomerasa, aminopeptidasa y el transportador ABC. A través de modelos moleculares y del estudio de fenómenos de acoplamiento, de adsorción y de interacción entre proteínas, se encontró que la aminopeptidasa y el transportador ABC presentaban mayor afinidad con la superficie de la AgNP, siendo los aminoácidos Arg (carga positiva) y Asp (carga negativa) los que interactuaban específicamente con la superficie de la AgNP. Ser, Leu, Val, Ala fueron los residuos aminoácidos que participaban en las interacciones hidrofóbicas, cruciales para estabilizar el complejo entre la aminopeptidasa y la AgNP. Las otras proteínas se relacionaban con la AgNP a través de interacciones hidrofóbicas superficiales con residuos como Ser, Leu, Val y Ala. Se encontró que la interacción más débil entre NP y proteínas se producía con la superóxido dismutasa, ya que se observaron solo residuos hidrófobos en el sitio de unión. Las NPs presentaron interacciones más fuertes con aquellas proteínas que tenían un mayor porcentaje de hélices alfa, como la aminopeptidasa y el transportador ABC y enlaces menos efectivos (interacciones débiles) con aquellas proteínas que tenían abundantes láminas beta. A partir de los análisis de  $\Delta G$ , las uniones proteínas-AgNP más estables fueron con el transportador ABC, la aminopeptidasa y la glucosa fosfato isomerasa.

Los resultados informados permiten concluir que las AgNPs de síntesis biogénica estudiadas, podrían unirse eficazmente a varias enzimas determinantes de sus propiedades biológicas.

#### Referencias

- 1) Grasso, G., *Nanomat. Switzerland*, **2020**, 10, 2–20.
- 2) Tugarova, A.V., *Talanta. Netherlands*, **2017**, 174, 539–547.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

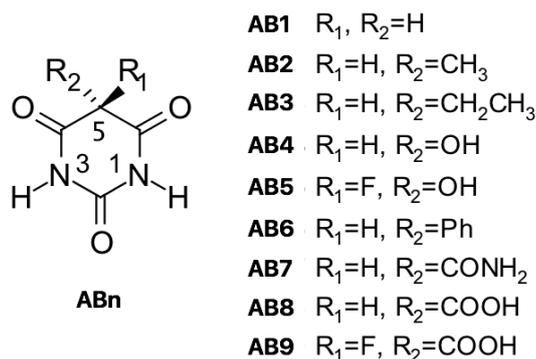
### MODULACIÓN DE LA AFINIDAD POR ANIONES CLORURO DEL ÁCIDO BARBITÚRICO

Petelski, Andre N.,<sup>1</sup> Marquez, Josefina;<sup>1</sup> Pamies, Silvana C.,<sup>1</sup> Sosa, Gladis Laura<sup>1</sup> y Peruchena, Nélica M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Grupo UTN de Investigación en Química Teórica y Experimental. Departamento de Ingeniería Química. Facultad Regional Resistencia. Universidad Tecnológica Nacional. French 414 (H3500CHJ), Resistencia, Chaco, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino, IQIIBA-NEA, UNNE-CONICET. Avenida Libertad 5460, 3400 Corrientes, Argentina.  
npetelski@frre.utn.edu.ar

**Introducción:** El ácido barbitúrico (AB) y sus derivados han sido utilizados en la química de coordinación debido a tres características claves: múltiples sitios de unión, la presencia de un C especialmente ácido y la posibilidad de modificarlo covalentemente en la posición 5.<sup>1</sup> Sin embargo, sus capacidades para reconocer aniones permanecen poco exploradas. El objetivo de este trabajo es así estudiar y entender las interacciones iónicas del AB, y una serie de derivados (ver **Figura 1**), con el anión cloruro. **Resultados:** Los cálculos DFT-D realizados al nivel BLYP-D3(BJ)/aug-cc-pVDZ permitieron identificar cuatro modos capaces de reconocer al anión. Las interacciones de coordinación pueden ser, además, finamente moduladas mediante los grupos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>.



**Figura 1.** Estructura molecular del ácido barbitúrico (AB1) y de los derivados estudiados

**Conclusiones:** Los enlaces C–H tienen una capacidad de coordinación casi tan fuerte como la de los enlaces N–H. Asimismo, los compuestos **AB7** y **AB9** demostraron una mayor afinidad por el anión. De esta manera, los barbitúricos constituyen fragmentos potencialmente útiles para el diseño de receptores aniónicos.

#### Referencias

- 1) Mahmudov, K. T.; Kopylovich, M. N.; Maharramov, A. M.; Kurbanova, M. M.; Gurbanov, A. V.; Pombeiro, A. J. L. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 265, 1–37



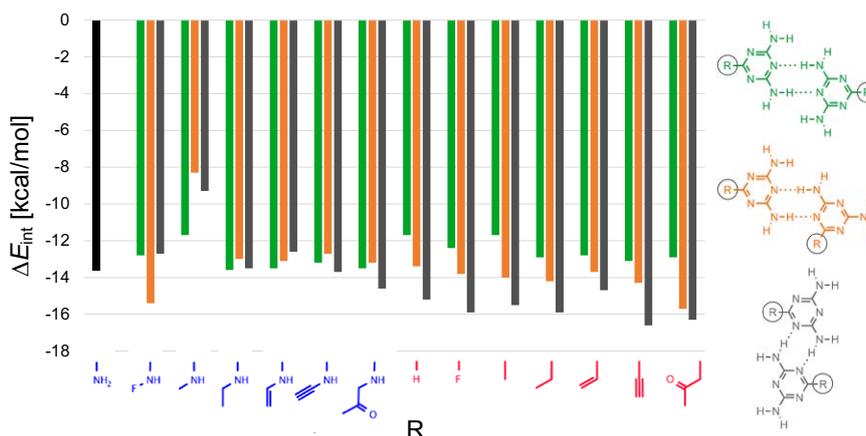
## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DISEÑO CONTROLADO DE PATRONES DE UNIÓN DE MELAMINA

Petelski, Andre N., Martín, Leopoldo, Aguayo, José; Bessonne, Juan F.; Ortiz, Gonzalo; Nuñez, Ivan; Pamies, Silvana C. y Sosa, Gladis Laura.

Grupo UTN de Investigación en Química Teórica y Experimental. Departamento de Ingeniería Química. Facultad Regional Resistencia. Universidad Tecnológica Nacional. French 414 (H3500CHJ), Resistencia, Chaco, Argentina.  
npetelski@frre.utn.edu.ar

**Introducción:** El diseño y síntesis de materiales emergentes, tales como las redes orgánicas de enlaces de hidrógeno<sup>1</sup> (HOFs, por sus siglas en inglés), requiere un conocimiento muy fino y detallado de las interacciones puestas en juego. En este campo, es sabido que números factores pueden afectar la estabilidad de las interacciones entre fragmentos moleculares. Es por ello que en este trabajo se estudia el efecto de determinadas modificaciones covalentes sobre la formación de puentes de hidrógeno en dímeros de melamina (M). **Resultados:** Los cálculos de estructura electrónica, realizados al nivel BLYPD3(BJ)/aug-cc-pVDZ, demuestran que los grupos funcionales de la M pueden favorecer un tipo especial de dímero (ver Figura). Esto se debe principalmente a que las modificaciones covalentes afectan las interacciones orbitales que se dan entre los pares de electrones libres de los átomos de N (endocíclico) con los orbitales anti-enlazantes N–H de los grupos amino.



**Figura 1.** Energías de interacción para los tres tipos de dímero que se pueden dar en la M modificada para cada tipo de grupo R.

**Conclusiones:** los resultados preliminares permitirían, en principio, evaluar qué modificación covalente es necesaria para favorecer un determinado tipo de asociación a la hora de diseñar un sistema supramolecular con un patrón específico.

#### Referencias

- 1) Han, Y.-F.; Yuan, Y.-X. Yuan; Wan, H.-B. *Molecules*, **2017**, 22, 266



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### UN ENFOQUE COMPUTACIONAL SOBRE EL EFECTO DE LA NONAARGININA EN LAS PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE MEMBRANAS LIPÍDICAS

Puchol J.I.<sup>1</sup>, Via M.A., Galassi V.V.<sup>1</sup>, Wilke N.<sup>2</sup>, Del Pópolo M.G.<sup>1</sup>

1. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina. ICB -CONICET
  2. Departamento de Química Biológica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, CIQUIBIC-CONICET
- Contacto: joaquinipuchol1997@gmail.com

#### INTRODUCCIÓN

Los péptidos de penetración celular (CPPs por sus siglas en inglés) son típicamente cadenas de hasta 20 aminoácidos que presentan la habilidad de superar la impermeabilidad natural de las bicapas lipídicas ante solutos hidrofílicos. La translocación de estos péptidos se realiza sin requerimientos energéticos, sitios específicos ni vías endocíticas, y su interacción es fuertemente selectiva de membranas aniónicas. De este modo, se sabe que la partición de CPPs en membrana se encuentra regida por interacciones electrostáticas, principalmente determinadas por la gran densidad de aminoácidos con carga positiva que estos péptidos presentan. Sin embargo, las bases moleculares a través de las cuales estos péptidos logran translocar las membranas se encuentra aún en estudio. Experimentalmente se han observado variaciones de algunas propiedades viscoelásticas de las membranas como consecuencia de la interacción con CPPs. Esto es determinante en el enunciado de la hipótesis de que los péptidos de penetración celular modulan las propiedades mecánicas y reológicas de las membranas como paso preliminar a su translocación, logrando así sobreponerse a la barrera energética involucrada en este proceso. En este marco, nuestro trabajo se centra en el empleo de dinámica molecular para estudiar el efecto de la interacción de un CPP modelo, con membranas formadas por un 50 % de lípidos aniónicos.

#### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Para estudiar el efecto de los CPPs en la reología de la membrana, se construyeron sistemas formados por parches rectangulares con 2704 fosfolípidos formando bicapas de composición mixta dioleoilfosfatidilcolina (DOPC) - dioleoilfosfatidilglicerol (DOPG) en proporción 1:1, y se agregaron moléculas del CPP nona-arginina (R9) en cantidades variables de 25, 50, 100 y 200 péptidos. Se empleó presión lateral para lograr el pandeo de la bicapa (*buckling*). Estas membranas curvadas fueron dejadas relajar en presencia de un barostato, y se obtuvieron los tiempos característicos de relajación en función de la concentración de R9. Se efectuó además un estudio a través de la teoría de ondas capilares, que provee el marco teórico para analizar las fluctuaciones de la interfaz. Éstas son analizadas en términos de los modos normales de una superficie ajustada a la interfaz lipídica. Se concluyó que los CPPs tienen un efecto en las propiedades reológicas de las membranas, mientras que el efecto a nivel mecánico es más sutil. Esta modificación en la viscosidad interfacial parece correlacionarse con el mecanismo de translocación de los mismos.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MICROGELES MULTI-ESTIMULOS: TEORIA TERMODINÁMICA

Pérez-Chávez Néstor Ariel<sup>1</sup>, Albesa Alberto<sup>2</sup> y Longo Gabriel<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas de La Plata (INIFTA), Diagonal 113, Casco Urbano, B1900 La Plata, Provincia de Buenos Aires.

<sup>1</sup>[nestor.ariel21@gmail.com](mailto:nestor.ariel21@gmail.com), <sup>2</sup>[alberto.albesa@gmail.com](mailto:alberto.albesa@gmail.com) <sup>3</sup>[longogs@inifta.unlp.edu.ar](mailto:longogs@inifta.unlp.edu.ar)

#### Introducción

Lo microgeles poliméricos son partículas compuestas por cadenas poliméricas entrecruzadas, la naturaleza de los mismos les permite mostrar comportamientos tanto coloidales como macromoleculares. La composición química de las cadenas puede generar materiales inteligentes o con respuesta a estímulo. Cambios en la temperatura, pH, potenciales redox, son algunas ejemplos de estímulo que pueden inducir la respuesta de estos microgeles.

En este trabajo se deriva una teoría termodinámica, se presenta un estudio sistemático del comportamiento de los microgeles de copolímeros de N-Isopropilacrilamida (NIPAm) y Ácido Metacrílico (MAA) en función de la temperatura, pH y concentración de sal.

#### Resultados

Estos microgeles se hinchan al aumentar el pH; el inicio de esta transición se desplaza a valores de pH más altos a medida que disminuye la concentración de sal de la solución. El tamaño de los microgeles de poli(NIPAm-co-MAA) es una función no monotónica de la concentración de sal, a pH constante (transición reentrante).

Al aumentar la temperatura, estos microgeles colapsan y experimentan una transición de fase volumétrica (TFV) alrededor de una temperatura característica. Esta temperatura de TFV depende del contenido de MAA del copolímero, el grado de entrecruzamiento y el pH de la solución y la concentración de sal.

#### Conclusiones

Se investigó la respuesta de diferentes microgeles de poli(NIPAm-MAA) a los cambios de pH, concentración de sal, temperatura y a parámetros como el grado de entrecruzamiento, porcentaje de MAA, etc.

La transición reentrante encontrada es el resultado de la competencia entre dos efectos opuestos dados por la concentración salina, una mayor disociación de los segmentos de MAA y un apantallamiento de los mismos al aumentar la sal agregada. El cambio de las variables independientes y/o parámetros de diseño son todos medios para modificar el estado de carga del microgel en la transición volumétrica. La cantidad de carga dentro de la estructura del polímero controla la temperatura del TFV.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### QUINASA DE ADHESIÓN FOCAL (FAK) COMO BLANCO MOLECULAR: ANÁLISIS COMPUTACIONAL DE LA ACCESIBILIDAD FARMACOLÓGICA DEL DOMINIO FERM

Quispe Patricia A.<sup>1</sup>, León Ignacio E.<sup>1</sup>, Lavecchia Martín J.<sup>1</sup>

1. CEQUINOR (CONICET-CCT La Plata, Fac. de Cs. Exactas - UNLP)  
quispepatricia@quimica.unlp.edu.ar

**Introducción:** La quinasa de adhesión focal, FAK es una proteína necesaria para la invasión y metástasis tumoral. Está constituida por los dominios FERM, FAT y quinasa, y actualmente se ha posicionado como un blanco molecular promisorio en el desarrollo de terapias antitumorales dirigidas. La estrategia clásica de diseño ha sido el bloqueo competitivo del sitio de unión a ATP con pequeñas moléculas. Sin embargo, en los últimos años FERM ha cobrado relevancia como blanco molecular, ya que regula el estado de activación de FAK a través de bloqueo de la autofosforilación de Tyr397. Los inhibidores HCD [1], Y15 e Y11 [2] han sido desarrollados siguiendo este último enfoque, y dos posibles sitios de unión han sido propuestos utilizando acoplamiento molecular: uno en torno a Tyr397 y otro entre los subdominios de FERM. Sin embargo, la interacción entre estos inhibidores y el dominio no se encuentra completamente dilucidada. En este trabajo evaluamos la accesibilidad farmacológica de FERM y profundizamos en el análisis de la interacción con estos inhibidores.

**Resultados:** FERM contiene *loops* no resueltos, por lo que estas porciones fueron modeladas con modloop y RCD+. Una posterior simulación por dinámica molecular (DM) con clusterizado de frames permitió evaluar la flexibilidad del dominio y monitorear cambios geométricos y de volumen a nivel de las cavidades. Particularmente centramos el análisis en la flexibilidad a nivel de la región Tyr397, ya que en literatura se ha propuesto que la existencia del bolsillo estaría limitada a ciertas conformaciones de Tyr397. Estudios complementarios de accesibilidad farmacológica fueron realizados por DM con solventes mixtos y la herramienta DoGSiteScorer con el fin de identificar todos los posibles sitios de interacción ligando-proteína sobre FERM. Por último se llevaron a cabo estudios de acoplamiento y dinámica molecular de los inhibidores Y15, Y11 y HCD. El análisis de trayectorias y clusterizado permitió observar que las conformaciones reportadas en literatura a nivel de Tyr397 se interconvierten entre sí, y que la flexibilidad del residuo tiene un gran efecto sobre el volumen expuesto de la cavidad y en consecuencia, sobre su capacidad de unir ligandos.

**Conclusiones:** El sitio de interacción anexo a Tyr397 particularmente presenta gran incertidumbre estructural por lo que la formación de artefactos durante las simulaciones fue el principal problema a afrontar, sin embargo nunca antes se había abordado. Con el empleo de herramientas computacionales se identificaron cavidades alternativas a las previamente reportadas, algunas que aún no ha sido caracterizada su función biológica. Por último, estudios de acoplamiento molecular ciego (*blind docking*) acoplados a dinámica molecular sobre los inhibidores Y11 e Y15 han permitido identificar un nuevo potencial sitio de unión.

**Referencias:** [1] Thiyagarajan, V., Lin, S. H., Chia, Y. C., & Weng, C. F. *Biochim Biophys.* 2013, 1830(8), 4091-101. [2] Golubovskaya VM, Figel S, Ho BT, Johnson CP, Yemma M, Huang G, et al. *Carcinogenesis*, 2012, 33(5),1004–1013.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Estudio de la adsorción de especies NO<sub>x</sub> en CeO<sub>2</sub>

Walter G. Reimers<sup>1</sup>, C. Romina Luna<sup>2</sup>, Pablo I. Bechthold<sup>3</sup> y Alfredo Juan<sup>4</sup>.  
1-[walter.reimers@uns.edu.ar](mailto:walter.reimers@uns.edu.ar) 2-[cluna@uns.edu.ar](mailto:cluna@uns.edu.ar) 3-[pbechthold@uns.edu.ar](mailto:pbechthold@uns.edu.ar) 4-[cajuan@uns.edu.ar](mailto:cajuan@uns.edu.ar)

#### Introducción

Las especies NO<sub>x</sub> son emitidas generalmente por automóviles y generadores de electricidad de combustibles fósiles. Se sabe que éstas son altamente contaminantes y nocivas para la salud humana (1). Una solución a este inconveniente es el uso de óxido de Cerio (CeO<sub>2</sub>) como catalizador (2).

En nuestro trabajo hicimos un estudio DFT implementado por el código VASP (3) para la adsorción de NO y NO<sub>2</sub> sobre dos cortes de la superficie CeO<sub>2</sub> (Ceria): 111 (prístino y con vacancia de oxígeno) y 331.

#### Resultados

En la tabla 1, se presentan los resultados obtenidos. Se observa tanto para NO como NO<sub>2</sub> una adsorción más favorable en la superficie CeO<sub>2</sub> (111) con vacancia. La adsorción de especies NO<sub>x</sub> produce nuevos estados electrónicos dentro de la banda prohibida, induciendo así un momento magnético neto. Siendo más significativo en la especie NO, tal como se puede observar en la figura 1. Los niveles de Fermi presentan un corrimiento hacia valores de energía más altos en todas las superficies con especies adsorbida, implicando una donación electrónica de la especie hacia la superficie.

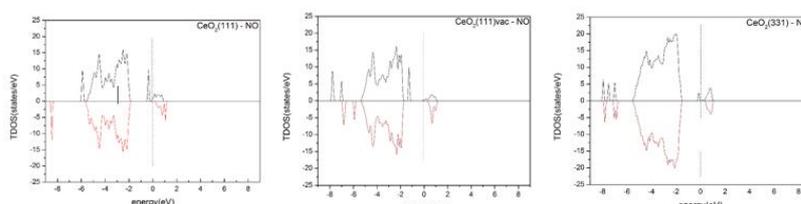


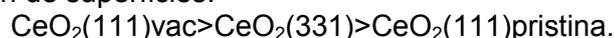
Figura 1: Densidad de estados totales (TDOS) para la adsorción de NO

Tabla 1. Energía de adsorción (E<sub>ads</sub>), nivel de Fermi (E<sub>F</sub>) y momento magnético (M)

Superficie	E <sub>ads</sub> (eV)	E <sub>F</sub> (eV)	M (μ <sub>B</sub> )
Ceria111(prístina)	-	-2.23	0
Ceria111Vac(prístina)	-	-0.25	2
Ceria331(prístina)	-	-1.04	0
Ceria111 NO	3.16	-0.37	3
Ceria111Vac NO	-2.43	-0.62	3
Ceria331 NO	-0.58	+1.00	1
Ceria111 NO <sub>2</sub>	-1.12	-0.32	-0.6
Ceria111Vac NO <sub>2</sub>	-4.05	-0.56	3
Ceria331 NO <sub>2</sub>	-2.63	0.28	-0.2

#### Conclusiones

De acuerdo a nuestro análisis electrónico, proponemos la ceria como potencial catalizador para el control de las especies NO, demostrando que la adsorción mejora en el siguiente orden de superficies.



#### Referencias

- 1) Robert J. Blaszczak *EPA Tech. Bulletin. EPA-456/F-99-006R* (<https://www.epa.gov/>)
- 2) Masaaki, H *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 4696-4700
- 3) <https://www.vasp.at/>



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE LA INSERCIÓN DE Co EN NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED SIMPLE CON DEFECTOS PUNTUALES.

Rey Luciana<sup>1,2</sup>, Nuñez José<sup>1,2</sup> y Belletti Gustavo<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Litoral

<sup>2</sup>Instituto de Química Aplicada del Litoral (CONICET – UNL)

lrey@fiq.unl.edu.ar

gbelletti@fiq.unl.edu.ar

Los nanotubos de carbono (CNT) son materiales de gran interés en la comunidad científica y tecnológica debido a sus excelentes propiedades electrónicas, mecánicas, físicas y químicas. Los CNT disponibles experimentalmente no son perfectos, presentan defectos topológicos, como vacantes puntuales, que se forman inevitablemente durante el proceso de síntesis de los CNT o se introducen durante cualquier tratamiento realizados en ellos (ej: limpieza oxidativa o ultrasonido). Estos sitios defectuosos son químicamente más reactivos que las paredes laterales de los CNT prístinos y pueden cambiar significativamente sus propiedades. A su vez, esto hace que la adsorción de átomos y moléculas en estos defectos sea más estable que en la pared lateral lisa, generando así diferentes propiedades químicas y físicas en el material híbrido. Numerosos estudios teóricos y experimentales han estudiado dichos sistemas [1]. Sin embargo, pocos trabajos tienen como objeto de estudio sistemático de las modificaciones generadas en los sistemas defectuosos de CNT con la adsorción de metales de transición como el Co, por lo que es requerido un estudio más profundo de los mismos.

El presente trabajo pretende contribuir con la investigación de estos materiales híbridos realizando cálculos de primeros principios en CNT de pared simple que presenten defectos puntuales, a los que se les adsorbe un átomo de Co. Es así que se presentan resultados en sistemas híbridos de nanotubos de carbono defectuosos de quiralidad (5,5) y (8,0), donde se analiza el efecto provocado por un defecto puntual y los cambios producidos por el dopado posterior con el metal de transición. Para cada caso se han explorado posibles reordenamientos atómicos, así como también las propiedades electrónicas y magnéticas del material resultante.

Nuestros resultados muestran que la adsorción con un átomo de Co en los distintos sistemas defectuosos es energéticamente favorable, notándose una preferencia del Co a enlazarse en un sitio defectuoso en vez de en una pared lisa demostrando así su reactividad. Dicha inserción del Co a su vez produce modificaciones en las propiedades del sistema híbrido, que no parecen ser dependientes de la quiralidad del nanotubo. Estos resultados son comparados con aquellos obtenidos previamente por el grupo para CNT modificados con Fe.

#### Referencias

- 1) Gautam, U. K., Costa, P. M., Bando, Y., Fang, X., Li, L., Imura, M., & Golberg, D. *Science and technology of advanced materials*, **2010**, 11(5), 054501.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PREDICCIÓN COMPUTACIONAL DEL TIEMPO DE RETENCIÓN DE CONTAMINANTES IDENTIFICADOS EN ALIMENTOS

Rojas Cristian<sup>1</sup>, Castro Paola<sup>1</sup>, Aranda José F.<sup>2</sup> y Duchowicz Pablo R.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Quimiometría y QSAR, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del Azuay, Av. 24 de Mayo 7-77 y Hernán Malo, Cuenca, Ecuador

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET, UNLP, Diag. 113 y 64, C.C. 16, Sucursal 4, 1900 La Plata, Argentina

[crojasvilla@gmail.com](mailto:crojasvilla@gmail.com) & [pabloducho@gmail.com](mailto:pabloducho@gmail.com)

#### Resumen

En este trabajo se presenta el desarrollo de un modelo computacional basado en las relaciones cuantitativas estructura-propiedad (QSPR) para los índices de retención de contaminantes presentes en alimentos. La base de datos está constituida por 823 pesticidas (o residuos de pesticidas) detectados en 10 matrices alimentarias (5 frutas y 5 verduras). La propiedad experimental es el tiempo de retención medido en cromatografía líquida de ultra alto rendimiento/espectrometría de masas de ionización por electrospray cuadrupolo Orbitrap (UHPLC/ESI Q-Orbitrap). Se ha utilizado la fase estacionaria de selectividad Hypersil Gold y dos fases móviles. Cada estructura molecular ha sido representada por 18616 descriptores moleculares independientes de la conformación, los cuales fueron tratados mediante la reducción no supervisada V-WSP, para posteriormente desarrollar el modelo computacional mediante regresión lineal múltiple acoplada con el método de reemplazo para la selección supervisada de descriptores. El modelo QSPR obtenido incluye 5 descriptores moleculares y presenta buena calidad en calibración ( $R^2 = 0.87$  y  $s = 0.81$ ), validación ( $R^2 = 0.79$  y  $s = 0.82$ ) y predicción ( $R^2 = 0.74$  y  $s = 0.85$ )<sup>1</sup>. Durante el desarrollo del modelo se han seguido los cinco principios establecidos por la Organización para la Cooperación Económica y el desarrollo. Adicionalmente, se ha realizado una aplicación práctica del modelo para la predicción de los tiempos de retención de 129 residuos de drogas veterinarias (antibióticos)<sup>2</sup>. El modelo es capaz de predecir correctamente la propiedad para 60 antibióticos, mientras que el tiempo de retención para los restantes 69 compuestos, al estar fuera del dominio de aplicabilidad, resultan ser una extrapolación sustancial del modelo (no confiables).

#### Referencias

- 1) Rojas, C., Aranda, J. F., Jaramillo, E. P., Losilla, I., Tripaldi, P., Duchowicz, P. R., & Castro, E. A., *Food Chemistry*, **2021**, 128354.
- 2) Wang, J., Leung, D., Chow, W., Chang, J., & Wong, J. W., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2015**, 63(41), 9175-9187.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SIMULACIÓN COMPUTACIONALES DE LA TRANSICIÓN DE FASE DE ESTRUCTURAS DE MELEM SOBRE Au(111)

Pantano Fernando, Leiva, Ezequiel P.M. y Rojas Mariana I.<sup>1</sup>

Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Teórica y Computacional, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC)

[mrojas@unc.edu.ar](mailto:mrojas@unc.edu.ar)

#### Introducción

Durante el crecimiento de la película de moléculas de melem sobre Au(111) impulsada por la aplicación de un barrido de potencial [1], se observa una primera fase donde las moléculas se disponen en estructura tipo panal de abeja. Esta estructura es expandida y tiene una distribución periódica de poros. Por lo cual, para incrementar el crecimiento se debe producir una transición de fase a la estructura de empaquetamiento compacto.

#### Resultados

Mediante simulaciones de Monte Carlo Cinético en el ensamble Gran Canónico ( $\mu, V, T$ ) se estudia la transición de fase que tiene lugar durante el crecimiento de la película. El sistema se representa mediante una red con dos tipos diferentes de sitios por celda unidad. Para cajas de simulación ( $L_x, L_y$ ) es rectangular de diferentes tamaños con condiciones de periódicas contorno en  $x$  e  $y$ . Las interacciones adsorbato / sustrato y adsorbato / adsorbato se representan mediante un Hamiltoniano con interacciones de pares. Durante la simulación se obtiene el cubrimiento y la energía de adsorción por molécula en función del potencial químico. Luego se simula el voltagrama durante el proceso de crecimiento de la película.

#### Conclusiones

La película con estructura tipo panal de abeja permite un cubrimiento de 0.80 de la superficie. Es más estable que la estructura de empaquetamiento compacto debido a que cada molécula tiene tres moléculas vecinas con las que interacciona. Para lograr el cubrimiento total de la superficie, se produce una transición de fase a la estructura de empaquetamiento compacto. Esta estructura tiene una energía de adsorción por molécula mayor a la anterior debido a que en esta estructura cada molécula tiene sólo dos vecinos pero la interacción con el sustrato favorece la adsorción.

#### Referencias

- 1) Uemura, S.; Aono, M.; Komatsu, T.; Kunitake, M. *Langmuir* **2011**, 27, 1336-1340.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE PELÍCULAS DE MOLÉCULAS AUTO-ENSAMBLADAS DE MELAMINA Y MELEM

Silva Alexander M.<sup>1</sup> y Rojas Mariana I.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>División de Metrología de Materiales, (INMETRO) Instituto Nacional de Metrología, Normalización y Calidad Industrial, Duque de Caxias, Río de Janeiro, RJ 25245-020, Brasil.

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Teórica y Computacional, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina. Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC)  
[mrojas@unc.edu.ar](mailto:mrojas@unc.edu.ar)

#### Introducción

Es posible modificar superficies en la nano-escala mediante la formación de una película de moléculas auto-ensambladas sobre una superficie monocristalina. Uemura et al [1] observaron estructuras panel de abeja y empaquetamiento compacto de moléculas de melamina y melem sobre Au(111) mediante microscopía de efecto túnel (STM) in situ durante la voltametría cíclica. En este trabajo se estudia las propiedades eléctricas y estructurales de las películas y las interacciones en la interface electrodo / electrolito mediante simulaciones atomísticas de primeros principios.

#### Resultados

Las moléculas de melamina y melem son de forma triangular. Las moléculas se adsorben sobre Au(111) con una energía de -2.30 eV y -3.08 eV. Las moléculas reciben una transferencia de carga de -0.06 eV a -0.23 eV. Las interacciones puente hidrógeno responsables del ensamble en la película son de entre -0.17 eV y -0.26 eV dependiendo de la molécula y la estructura. Tanto la intensidad de las interacciones como la carga transferida a la molécula se modifican con el medio dieléctrico en que se encuentran. Las películas son aislantes con band gaps entre 3.8-4.5 eV.

#### Conclusiones

Los parámetros de red de las películas no dependen del sustrato, se modifican ligeramente con el medio dieléctrico y disminuyen las interacciones atractivas y se incrementa la carga transferida a la molécula..

#### Referencias

- 1) Uemura, S.; Aono, M.; Komatsu, T.; Kunitake, M. Langmuir **2011**, 27, 1336-1340.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANÁLISIS ESTRUCTURAL, TOPOLÓGICO Y VIBRACIONAL DE HIDROXICLOROQUINA EN GAS Y EN SOLUCIÓN ACUOSA

Romano Elida<sup>1</sup>, Castillo María Victoria<sup>1</sup>, Ledesma Ana<sup>2</sup> y Brandán Silvia Antonia<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Cátedra de Química General, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán. Ayacucho 471. 4000. Tucumán, Argentina.

<sup>2</sup>Departamento Académico de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnologías, Universidad Nacional de Santiago del Estero, CIBAAL-UNSE- CONICET, Av. Belgrano Sur 1912, 4200 Santiago del Estero, Argentina.

[elida@fbqf.unt.edu.ar](mailto:elida@fbqf.unt.edu.ar)

**Introducción:** Desde el brote del COVID-19, se usaron diversos antivirales en el ensayo clínico de primera línea. La hidroxiclороquina (HCQ) demostró que reduce la replicación viral [1], por ello se emplea en el tratamiento de esta enfermedad. En este trabajo se presenta un estudio estructural, topológico y vibracional de HCQ, combinando cálculos teóricos DFT con la metodología SQMFF [2] y el programa Molvib [3]. Se optimizaron y analizaron, a un nivel de teoría B3LYP/6-311++G\*\*, con el programa Gaussian 09, los enantiomeros de HCQ (**Fig.1**) en fase gas y en solución acuosa (PCM), usando el modelo PCM para predecir la energía de solvatación. Se realizó además, la completa asignación de todos los modos normales de vibración esperados para este compuesto, hasta el momento no reportado.

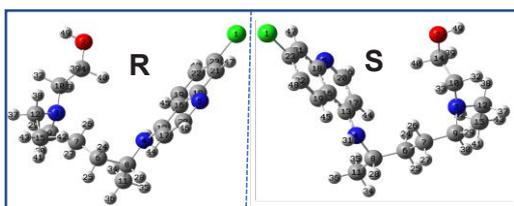


Figura 1

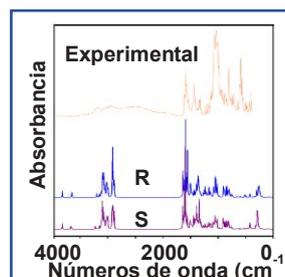


Figura 2

**Resultados:** El análisis energético junto a los estudios topológicos y de transferencias electrónicas, favorece a la forma R en ambas fases. Además, los valores de energía GAP en las dos fases son mayores para el conformero R. Ambas estructuras presentan simetría C<sub>1</sub> y 141 modos normales de vibración, todos activos en infrarrojo y Raman.

**Conclusiones:** Los resultados predicen que la forma R es la más estable. Se logró las asignaciones completas de todos los modos normales de vibración esperados para esta molécula y se observa una buena correlación entre los espectros predichos de infrarrojo (**Fig.2**) y Raman con aquellos experimentales, reportados en literatura para el Sulfato de Hidroxiclороquina.

#### Referencias:

- 1) Yao, X., Ye, F., Zhang, M., *Clin. Infect. Dis.*, **2020**; doi: 10.1093/cid/ciaa237.
- 2) Rauhut, G., Pulay, P., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 3093-3099.
- 3) Sundius, T., *Vib. Spectrosc.*, **2002**, 29, 89-95.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DIVERSIDAD CATALÍTICA EN ZEOLITAS: INFLUENCIA DEL EFECTO DE CONFINAMIENTO EN LA ADSORCIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO Y SU RELACIÓN CON LAS CARACTERÍSTICAS TOPOLÓGICAS DEL CATALIZADOR

Romero Ojeda, Gonzalo D; Gomes, Glaucio; Peruchena, Nélide M. y Zalazar, María F

Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP), Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA, CONICET-UNNE), Av. Libertad 5460 (3400). Corrientes, Argentina. [mfzalazar@conicet.gov.ar](mailto:mfzalazar@conicet.gov.ar)

En virtud de la presencia de microporos, las zeolitas presentan una elevada complejidad debido al efecto de confinamiento. La combinación entre el tamaño de los espacios vacíos confinados y la fuerza ácida de estos sólidos, determinan su actividad catalítica. En las reacciones de esterificación catalizadas por zeolitas se presenta la adsorción de ácidos carboxílicos como un paso relevante en el mecanismo<sup>1</sup>. El objetivo de este trabajo es estudiar, desde el punto de vista de la distribución electrónica, el efecto de confinamiento sobre la adsorción de ácido acético (como molécula modelo de ácidos grasos libres) en las zeolitas H-ZSM-5, H-Beta, H-MOR y H-Y -considerando sus diferencias en relación a tamaño de poro, cavidad y estructura tridimensional- e inferir su contribución a la actividad catalítica. La estructura de los catalizadores se representó con un modelo de agregado 46T (T=Si,Al) para H-ZSM-5, 52T para H-Beta, 70T para H-MOR y 84T para H-Y. Los cálculos se realizaron con los programas Gaussian09 y AIMAll a nivel M06-2X/6-31++G(d,p)//M06-2X/6-31G(d). Se hallaron las estructuras más estables para la adsorción de ácido acético sobre el sitio ácido de Brønsted de cada uno de los modelos zeolíticos (Fig. 1). Se cuantificaron y discriminaron las interacciones debidas a la adsorción y al confinamiento (Fig. 2). Los resultados revelaron para ambos modos de adsorción de ácido acético (adsorción por carbonilo e hidroxilo sobre el sitio ácido) que en zeolitas monodimensionales (H-MOR) y aquellas tridimensionales con cavidades pequeñas (H-ZSM-5) la estructura de la zeolita permite una ubicación de la molécula huésped que favorece la presencia de una mayor cantidad de interacciones débiles adsorbato-catalizador, representando el 32.3% y 34.7% respectivamente del total de la densidad electrónica, por lo que su contribución a la energía de adsorción es importante y favorecen una mayor estabilidad del complejo adsorbido en relación a los otros modelos estudiados. En conclusión, el efecto de confinamiento en zeolitas juega un rol crucial y está relacionado con la estructura mono, di y tridimensional del catalizador que permite estabilizar al ácido acético en su interior.

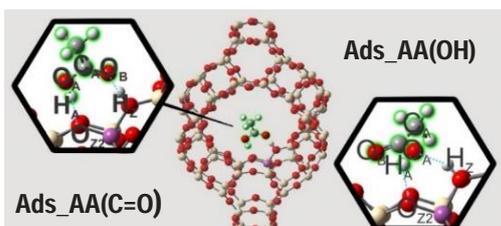


Fig. 1. Diferentes modos de adsorción de ácido acético en la cavidad de la zeolita H-Y (poro grande, cavidades de 0,74 nm x 0,74 nm).

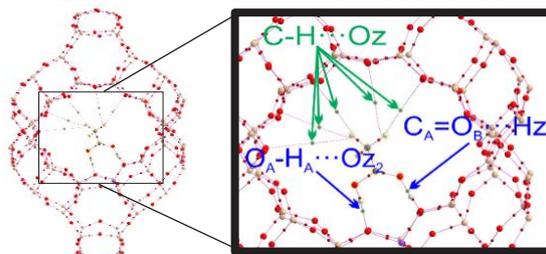


Fig. 2 Grafo molecular de la densidad electrónica  $\rho(r)$  para el complejo Ads\_AA(C=O).

1. Gomes, G.J.; Zalazar, M. F.; Lindino, C. A.; Scremin, F. R., Bittencourt, P. R.; Budke Costa, M.; Peruchena, N. M. *Microporous and mesoporous materials*. **2017**, *252*, 17-28



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DEPENDENCIA DE LA ADSORCIÓN DE LA DACARBAZINA CON EL PH: ESTUDIO DEL FÁRMACO TRANSPORTADO EN SUPERFICIES DE CARBONO

Román Gabriel<sup>2</sup>, Díaz Compañy Andres<sup>1,2</sup> y Simonetti Sandra<sup>2,3</sup>.

<sup>1</sup> Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Calle 526 entre 10 y 11, 1900 La Plata, Argentina

<sup>2</sup> Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB - Bahía Blanca, Argentina.

<sup>3</sup> Universidad Tecnológica Nacional (UTN), 11 de Abril 461, B8000LMI - Bahía Blanca, Argentina.

email: [ssimonet@uns.edu.ar](mailto:ssimonet@uns.edu.ar)

#### Introducción

Debido a los efectos secundarios de la mayoría de los medicamentos terapéuticos, es de vital importancia desarrollar fármacos dirigidos a las células enfermas mediante un transportador adecuado. En particular, los materiales de carbono adquieren en la actualidad un número creciente de aplicaciones como transportadores para fases activas. La característica principal de estos materiales se establece por su textura y la química de la superficie. En relación, los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) pueden proporcionar detalles atómicos de importancia. En este trabajo se estudia, mediante cálculos realizados con el programa Vienna Ab initio Simulation Package, la capacidad de la superficie de carbono prístina y funcionalizada con el grupo carboxilo (-COOH) para adsorber a las distintas especies del fármaco dacarbazina a diferente pH, y se predicen las condiciones para su liberación.

#### Resultados

Se observan interacciones débiles entre el fármaco y la superficie de carbono prístina que limitarían considerablemente la eficacia de su administración. Sin embargo, la superficie de carbono funcionalizada tiene un efecto significativo sobre la adsorción de dacarbazina a pH neutro y ácido. A bajo pH, los grupos carboxílicos (-COOH) en la superficie actúan como centro de atracción del fármaco protonado a través de enlaces hidrógeno e interacciones electrostáticas, lo que podría favorecer una liberación controlada. A pH neutro, podría esperarse un aumento en la velocidad y en la cantidad de dacarbazina liberada debido a que las interacciones electrostáticas entre la molécula neutra y el grupo carboxilo disminuyen. A pH básico, el fármaco se encuentra desprotonado y el grupo carboxílico ionizado (-COO<sup>-</sup>) por lo que presentan una repulsión electrostática más fuerte que podría aumentar la tasa de liberación del fármaco.

#### Conclusiones

Las superficies de carbono desempeñan un papel fundamental como portador, con eficacia mejorada principalmente a través de la funcionalización, y potencialmente puedan convertirse en un candidato prometedor para el transporte y entrega del fármaco dacarbazina. Consideramos que una mejor comprensión de las propiedades de adsorción de este adsorbente conducirán en el futuro a muchas más aplicaciones.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TEÓRICO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS MODELO DE HIERRO-NÍQUEL PARA LA ACTIVACIÓN DE CO<sub>2</sub>

Rossi Fernández Ana C<sup>1</sup>, Aquino Linarez Luis G<sup>1</sup>, Meier Lorena A<sup>2</sup>, Zubieta Carolina E<sup>1</sup>, Fuente Silvia A<sup>2</sup>, Belelli Patricia G<sup>2</sup> y Ferullo Ricardo M<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Química del Sur - Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca

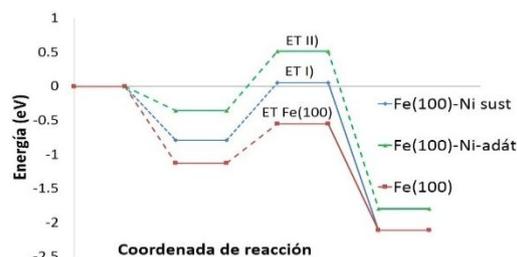
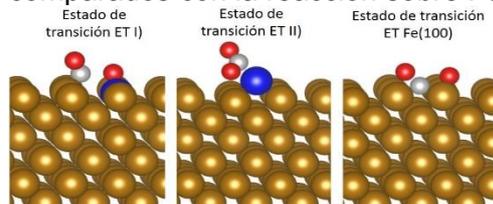
<sup>2</sup>Instituto de Física del Sur - Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca  
ana.rossi@uns.edu.ar

#### Introducción

La presencia de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en la atmósfera es uno de los problemas ambientales más serios ya que es el principal componente del efecto invernadero. Esto ha motivado el desarrollo de materiales que permiten la captura y posterior utilización de CO<sub>2</sub>. Un tipo de catalizador utilizado para tal fin ha sido el sistema Ni-Fe, formado por Fe como metal de base y Ni como dopante<sup>1</sup>. Nuestro objetivo es determinar el efecto que produce la presencia de Ni en la activación del CO<sub>2</sub>, que favorecería la posterior ruptura de uno de sus enlaces C-O.

#### Resultados

Para el estudio se utilizó un método químico-cuántico basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT) implementado en el código VASP. La superficie de Fe(100) se modeló a partir de una celda con seis capas y el efecto del Ni fue evaluado de dos maneras: I) sustituyendo un átomo de Fe por uno de Ni en la primera capa, y II) adicionando al Ni como adátomo sobre la superficie de Fe(100). Se obtuvieron los correspondientes perfiles de energía de la reacción de ruptura del enlace C-O comparados con la reacción sobre Fe(100):



#### Conclusiones

Las geometrías I y II de la superficie bimetallica presentaron energías de adsorción menos estables que sobre Fe(100): -0.79 eV (I) y -0.49 eV (II) (-1.01 eV para Fe). La energía de activación para la ruptura del enlace C-O resultó ser 0.58 eV para Fe puro. En el caso I, la barrera aumenta a 0.85 eV, aunque la reacción es 0.33 eV más exotérmica que en Fe(100). Para el caso II, la barrera es aún mayor (1.01 eV) e igual de exotérmica que en el caso I. Ambas geometrías del sistema Ni-Fe permitieron la activación de CO<sub>2</sub> aunque en diferente grado, ya que en la situación I la activación de uno de los enlaces C-O fue mayor con respecto a II (1.34 Å vs 1.26 Å). Para Fe(100) puro la misma fue de 1.35 Å (la distancia C-O calculada en CO<sub>2</sub> libre es de 1.18 Å).

#### Referencias

1) Kwawu, R et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 19478-19486.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TEÓRICO COMPARATIVO DEL EFECTO DEL COEFICIENTE U DE HUBBARD EN LOS SEMICONDUCTORES TiO<sub>2</sub> Y ZnO

Rossi Fernández Ana C<sup>1</sup>, Schvval Ana B<sup>1</sup>, Jiménez María J<sup>1</sup>, Cabeza Gabriela F<sup>1</sup>, Morgade Cecilia I N<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Modelización de propiedades fisicoquímicas de materiales y sistemas catalíticos perteneciente al Instituto de Física del Sur (IFISUR-CONICET), Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, Bahía Blanca, B8000CP, Argentina

<sup>2</sup>Universidad Tecnológica Nacional, 11 de Abril 461, Bahía Blanca, B8000CP, Argentina  
ana.rossi@uns.edu.ar

#### Introducción

Las nanoestructuras de semiconductores como el TiO<sub>2</sub> y el ZnO han demostrado ser capaces de mediar la oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos para su eliminación del agua. Por eso es interesante la descripción correcta de sus propiedades electrónicas. La Teoría de la Funcional Densidad (DFT)<sup>1</sup> suele subestimar el ancho de banda prohibida (BG) de estos óxidos. Entonces para resolver los errores de auto-interacción para materiales de electrones fuertemente correlacionados se utiliza el método conocido como DFT + U<sup>2</sup>. Este método impone un coeficiente U, de Hubbard, de funcional tipo Coulomb para la representación correcta de los orbitales d de metales de transición como el Ti y el Zn. En el presente trabajo se pudo comprobar como el factor U utilizado afecta a los parámetros de red y esta variación se produce en sentido opuesto para dichos óxidos.

#### Resultados

A continuación se presenta una tabla con los resultados de la utilización de algunos valores de U para orbitales d metálicos para TiO<sub>2</sub> A (Anatasa), TiO<sub>2</sub> R (Rutilo), ZnO W (Wurzita).

**Tabla 1:** Parámetros de celda a (Å) y BG (eV) para algunos valores de U. Se indican entre paréntesis los respectivos valores experimentales.

U	TiO <sub>2</sub> A	TiO <sub>2</sub> R		U ZnO	ZnO W		
	a (3.78Å)	BG (3.2eV)	a (4.58Å)		BG (3eV)	a (3.25Å)	BG (3.4eV)
0	3.76	2.06	4.66	1.68	0	3.26	0.6
2	3.81	2.21	4.67	1.91	5	3.21	1.35
6	3.89	2.78	4.71	2.38	9	3.13	2.02
8	3.92	3.21	4.73	2.61	13	3.01	3.29
10	3.96	3.07	4.76	2.52	14	2.94	3.89

#### Conclusiones

En TiO<sub>2</sub> A y TiO<sub>2</sub> R a medida que el factor U se incrementa aumentan tanto el BG como el parámetro de red. Por el contrario, para el ZnO W, al crecer U aumenta el valor del BG pero disminuye el valor del parámetro de celda.

#### Referencias

- 1) Hohenberg, H., Kohn, W., *Phys. Rev. B*, **1964**, 136, 864-871.
- 2) Anisimov, V., Aryasetiawanz, F., Lichtenstein A. I., *J. Phys. Condens. Matter*, **1997**, 9, 767-808,.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### USO DE FUNCIONALES META GGA PARA MEJORAR DE ESTIMACIÓN DE LA ESTRUCTURA Y BRECHA DE BANDAS ELECTRÓNICAS EN FÓSFORO NEGRO Y FOSFORENOS DE POCAS CAPAS

Rousse Roberto<sup>1,2</sup>, Mártire Daniel<sup>1</sup> y Pis-Diez Reinaldo<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> INIFTA CONICET-UNLP. <sup>2</sup> CEQUINOR CONICET-UNLP  
roberto.rousse@gmail.com

**Introducción:** El fósforo negro (BP) está formado por láminas bidimensionales de fósforo (con una estructura de “panal de abejas” corrugado) apiladas. Este material puede ser exfoliado y las capas de pocos átomos de espesor se denominan fosforenos. Tanto el fosforeno como el BP son semiconductores, con una brecha de bandas directa, desde 1,50 eV en la monocapa, hasta 0,35 eV en la forma masiva [1]. En estudios computacionales bajo el formalismo DFT, los funcionales de gradiente generalizado (GGA y meta-GGA) suelen subestimar el valor de la brecha de bandas electrónicas, respecto a las obtenidas en experimentos [2]. En el funcional mBJ se hace una corrección, al incluir un parámetro ajustable (c) que modula los efectos del intercambio electrónico, esperando mejorar la estimación de las brechas electrónicas. En este trabajo se busca el valor del c que mejor ajuste a las brechas de bandas usando el funcional mBJ y se compara con las obtenidas con otros funcionales meta-GGA no paramétricos como: optB88-vdW, SCAN y TPSS.

**Resultados:** Todos los cálculos se hicieron en QUANTUM Espresso. Las geometrías iniciales se optimizaron con el funcional optB88-vdW. Se ajustó el parámetro (c) del mBJ, sobre la estructura masiva y la monocapa optimizadas. El mejor ajuste se obtuvo con  $c = 0.85$ . Posteriormente se calcularon las brechas de bandas electrónicas los con funcionales seleccionados en las estructuras de BP y fosforenos de una hasta cinco capas:

Funcional	1C	2C	3C	4C	5C	BP
optB88-vdW	0.82	0.43	0.22	0.12	0.07	0.02
SCAN	0.97	0.53	0.30	0.18	0.12	0.00
TPSS	0.97	0.51	0.27	0.16	0.09	0.04
mBJ	1.48	1.05	0.82	0.71	0.63	0.48

**Conclusiones:** El funcional mBJ con su parámetro c debidamente ajustado permite calcular brechas de bandas electrónicas del BP y fosforenos que se ajustan a resultado experimentales. Los funcionales no paramétricos subestiman sistemáticamente los valores de la brecha de bandas electrónicas.

#### Referencias

- 1) Qiao, J, et al. *Nature Communications*, 2014, vol. 5, 1, 4475.
- 2) Cai, Y. et al. *Scientific Reports*, 2014, 4, 6677



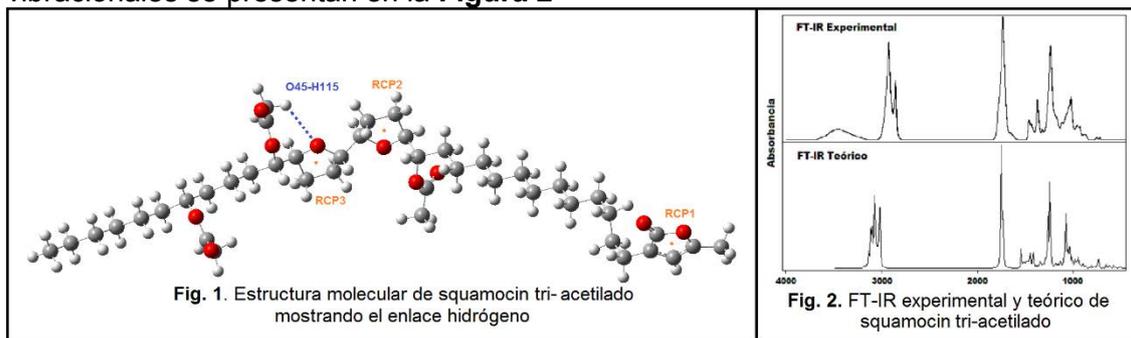
## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE LA ACETOGENINA MODIFICADA SQUAMOCIN TRI-ACETILADO

José Ruiz Hidalgo<sup>a</sup>, Adriana Neske<sup>b</sup>, Maximiliano A. Iramain<sup>a</sup>, Patricio Leyton Bongiorno<sup>c</sup>, Silvia A. Brandán<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Cátedra de Química General, <sup>b</sup>Cátedra de Química orgánica III. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, Tucumán, Argentina. <sup>c</sup>Laboratorio de Fotofísica y Espectroscopia Molecular N°401, Av. Universidad #330, Campus Curauma, Valparaíso, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Chile. E-mail: joserh16@yahoo.com.ar

**Introducción:** Squamocin, es una acetogenina bis-THF,  $\gamma$ -metil  $\gamma$ -lactona  $\alpha,\beta$ -insaturada, aislada del extracto metanólico de *Annona squamosa*. Presenta propiedades insecticida, citotóxica y antitumoral, entre otras. Fue acetilada química y enzimáticamente para corroborar los requerimientos estructurales [1,2,3,4]. Teniendo en cuenta que su estructura aún no fue determinada experimentalmente, aquí se presenta el estudio estructural teórico de squamocin tri-acetilado, además de realizar las asignaciones de las principales bandas observadas en los espectros de Infrarrojo y Raman. La estructura más estable optimizada de squamocin tri-acetilado en fase gas con el método híbrido B3LYP/6-31G\* y el programa Gaussian 09 puede ser observada en la **Figura 1**. Además, con los programas NBO y AIM2000, se estudiaron las interacciones intramoleculares y las propiedades topológicas. Los espectros vibracionales se presentan en la **Figura 2**



**Resultados:** Los estudios AIM han revelado la formación de un enlace hidrógeno intramolecular (Fig.1), que le confiere a squamocin tri-acetilado una alta estabilidad.

**Conclusiones:** Se asignaron las principales bandas observadas en ambos espectros. Las comparaciones de los espectros IR experimental con el predicho mostró una muy buena concordancia.

#### Referencias

- 1) J.A. Bombasaro y col., *J. Mol. Struct*, **2011**, 1003, 87-91.
- 2) Ruiz Hidalgo y col., *J. Agric. Chem. Environment*, **2016**, 5, 200-210.
- 3) H.Yang y col., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2009**, 19, 2199-2202.
- 4) Ruiz Hidalgo y col., *Journal of molecular structure*, **2020**, 1219, 1-12.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PREDICCIÓN DE LA TOXICIDAD DEL DESARROLLO EN EMBRIONES DEL PEZ CEBRA (*Danio rerio*) MEDIANTE UN MODELO QSAR NO CONFORMACIONAL

Saavedra, Laura M. y Duchowicz, Pablo R.

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CCT La Plata-CONICET, Diag. 113 y 64, C.C. 16, Sucursal 4, 1900 La Plata, Argentina, laurasaa0913@gmail.com; pablotucho@gmail.com

Durante décadas el uso repetitivo de los precursores químicos de síntesis en el diseño de nuevos productos veterinarios y pesticidas ha promovido el desarrollo acelerado de la resistencia en insectos y los efectos adversos en los organismos no objetivos. Ante la necesidad de realizar una apropiada identificación temprana del riesgo de miles de sustancias comerciales, el ensayo de toxicidad en embriones del pez cebra (*Danio rerio*) representa una estrategia sostenible para determinar la toxicidad del desarrollo de los agentes químicos, durante los procedimientos regulatorios establecidos a nivel mundial.<sup>1</sup>

A partir de la teoría de las Relaciones Cuantitativas Estructura – Actividad (QSAR) se desarrolló un modelo para predecir la concentración activa media ( $CA_{50}$ ) de 188 antibacteriales y antiparasitarios comerciales, extraídos de la librería ToxCast<sup>TM</sup> fase I de la Agencia de Protección Ambiental (EPA).<sup>2</sup> Las estructuras moleculares se representaron bidimensionalmente con el programa ChemsSketch en formato MDL mol (V2000), y se calcularon 28.038 descriptores moleculares con los programas de acceso libre PaDEL, Mold<sup>2</sup>, QuBiLS y FRAGMENTOR. El conjunto de datos fue dividido mediante el Método de Subconjuntos Balanceados (BSM) para obtener tres subconjuntos equilibrados denominados calibración, validación y predicción. El Método de Reemplazo (RM) basado en la técnica MLR proporcionó los mejores modelos  $d=1-8$  descriptores.<sup>3</sup> El modelo QSAR con siete descriptores no conformacionales presenta calidad estadística ( $R_{cal}^2 = 0,65$  y  $RMS_{cal} = 0,44$ ), cumple con los principios de la OCDE y supera los criterios de validación interna y externa exhibidos en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Valores de los parámetros de validación interna y externa del modelo obtenido.

$d$	$R_{pred}^2$	$RMS_{pred}$	$R_{loo}^2$	$R_{lmo}^2$	$R_m^2$	$Q_{F1}^2$	$Q_{F2}^2$	$Q_{F3}^2$	CCC
7	0,76	0,41	0,60	0,58	0,53	0,67	0,67	0,76	0,85

Los resultados obtenidos se comparan con un modelo QSAR publicado previamente en la literatura. Finalmente, el presente enfoque QSAR podría contribuir a la falta general de modelos disponibles para estimar la toxicidad del desarrollo de extensos conjuntos moleculares a partir de un modelo animal alternativo.

#### Referencias

- 1) Chakraborty, C., et al. *Current Drug Metabolism*, **2009**, 10,116-124.
- 2) Padilla, S., et al. *Reprod. Toxicol.*, **2012**, 33, 174-187.
- 3) Duchowicz, P.R., Castro, E.A., Fernández, F.M. *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.*, **2006**, 55,179-192.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE 1-(2-HIDROXIFENIL)-3-FENIL-1,3-PROPANODIONA

Salvador Vallejo Lorena E.<sup>1</sup>, Contreras Aguilar Elizabeth<sup>1</sup>, Jios Jorge L.<sup>2</sup> y Ulic Sonia E.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>CEQUINOR, Dpto. de Química, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, La Plata, R. Argentina.

<sup>2</sup>Laboratorio UPL (UNLP-CIC), Camino Centenario e/505 y 508, (1897) Gonnet, Argentina. <sup>3</sup>Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina.

[lorestefania19@hotmail.com](mailto:lorestefania19@hotmail.com)

**Introducción:** Las  $\beta$ -dicetonas constituyen un subgrupo de los compuestos  $\beta$ -dicarbonílicos, considerados reactivos de importancia para la química orgánica, inorgánica y físico-química y se usan como precursores para la síntesis de compuestos heterocíclicos.<sup>[1,2]</sup> Debido al característico tautomerismo diceto - cetoenólico que presentan, poseen propiedades químicas distintivas y la forma cetoenólica es la que usualmente predomina.<sup>[3]</sup> Para la síntesis de 1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-1,3-propanodiona se hizo reaccionar el cloruro de ácido benzoico con *o*-hidroxiacetofenona, obteniéndose el éster correspondiente. Posteriormente, un reordenamiento de Baker-Venkataraman, usando KOH y piridina como solvente y base (condiciones de Schotten-Baumann), produce la dicetona deseada.

**Resultados:** Se realizó la asignación de los espectros vibracional y electrónico de esta dicetona con la asistencia de cálculos computacionales, los que también permitieron predecir la geometría molecular. Si bien la banda de estiramiento OH no se observa en el espectro IR, las bandas localizadas en 1607 y 1573  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyeron a los estiramientos de los grupos C=O vecinos al anillo fenilo y fenólico, respectivamente. El espectro UV-Vis del compuesto fue medido en metanol y sus absorciones se asignaron por observación de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas, derivados de los cálculos teóricos.

**Conclusiones.** La posición de las bandas asignadas al estiramiento carbonílico está marcada por el efecto decisivo del grupo *o*-hidroxi (fenol) sobre el C=O vecino, ya que éste participa de una doble interacción de puente de hidrógeno (grupos OH de fenol y de enol). Ambas interacciones se favorecen por la planaridad de ese fragmento, desplazando la banda a frecuencias menores (1573  $\text{cm}^{-1}$ ). El carbonilo vecino al anillo fenilo está afectado por la tautomería y presenta una alta composición de forma enol, observándose a mayores frecuencias (1607  $\text{cm}^{-1}$ ). Por otro lado, en el espectro electrónico la absorción localizada en 363 nm se asigna a la transición HOMO $\rightarrow$ LUMO. Esta se origina fundamentalmente por excitaciones  $\pi\rightarrow\pi^*$  en el anillo fenilo.

#### Referencias

- [1] J. Kljun, I. Turel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 1655–1666.
- [2] J. L. Burdett, M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2105–2109.
- [3] N. V. Belova, V. V. Sliznev, H. Oberhammer, G. V. Girichev, *J. Mol. Struct.* **2010**, *978*, 282–293.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Análisis QSAR sobre la inhibición de la actividad mutagénica por derivados de antocianinas

Nicolas A. Szewczuk,<sup>1</sup> Pablo R. Duchowicz,<sup>1</sup> Alicia B. Pomilio<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Diag. 113 y 64, C.C. 16, Sucursal 4, 1900 La Plata, Argentina. [nicolas.szewczuk@gmail.com](mailto:nicolas.szewczuk@gmail.com); [pabloducho@gmail.com](mailto:pabloducho@gmail.com)

<sup>2</sup> Departamento de Bioquímica Clínica, Área Hematología, Hospital de Clínicas "José de San Martín", Universidad de Buenos Aires, CONICET, Av. Córdoba 2351, C1120AAF Buenos Aires, Argentina. [abpomilio@sinectis.com.ar](mailto:abpomilio@sinectis.com.ar); [pomilio@ffyb.uba.ar](mailto:pomilio@ffyb.uba.ar)

#### Introducción

Los compuestos flavonoides modulan la actividad enzimática del citocromo P450 3A4 e inhiben la actividad mutagénica de las células de mamíferos, evitando la activación de carcinógenos y el daño del ADN celular. El presente trabajo tiene como objetivo el desarrollo de sistemas QSAR novedosos, sencillos y fácilmente interpretables para evaluar una serie de derivados de antocianinas como inhibidores de CYP3A4 mediante el análisis y comparación de los valores experimentales de la constante de inhibición ( $K_i$ ) de CYP3A4 con aquellos obtenidos mediante modelos predictivos. Se establecen modelos QSAR de regresión lineal univariable para predecir la actividad inhibidora de P450 3A4 en un conjunto molecular compuesto por 16 antocianinas. Los modelos así establecidos se comparan posteriormente con los modelos 3D-QSAR reportados.

#### Resultados

Las 16 moléculas de antocianinas se dividen en un conjunto de entrenamiento (12 compuestos, 75%) para el ajuste del modelo y un conjunto de prueba (4 compuestos, 25%) para la validación del mismo. A partir del grupo de 47.117 descriptores linealmente independientes, se identifican primero diferentes modelos de regresión lineal de una sola variable, mediante la búsqueda de los valores más pequeños del parámetro de error de la raíz cuadrada media (RMS) en el conjunto de entrenamiento. Después de este paso de optimización inicial, se consideran diferentes criterios de evaluación del modelo para seleccionar el mejor modelo lineal, como el valor RMS en el conjunto de prueba, los resultados de la validación cruzada, el número de compuestos atípicos y otras estrategias de validación teóricas. La partición aleatoria del conjunto de datos<sup>1</sup> conduce a un modelo QSAR de un descriptor ( $R^2_{cal}=0.97$ ,  $RMS_{cal}=0.07$ ,  $R^2_{val}=0.98$ ,  $RMS_{val}=0.10$ ), mientras que la utilización del Método de Subconjuntos Equilibrados (BSM) brinda un nuevo modelo de 1 descriptor ( $R^2_{cal}=0.99$ ,  $RMS_{cal}=0.05$ ,  $R^2_{val}=0.98$ ,  $RMS_{val}=0.09$ ).

Los resultados QSAR sobre la inhibición del citocromo P450 3A4 por derivados de antocianina se comparan bastante bien con los modelos 3D-QSAR propuestos<sup>1</sup>, en donde se establecen modelos CoMFA (Análisis Comparativo de Campos Moleculares) y CoMSIA (Análisis Comparativo de Semejanza Molecular).

#### Conclusiones

El análisis de 102.260 descriptores moleculares no conformacionales, a través de modelos de regresión lineal univariable, provee mejores resultados predictivos en el conjunto de pruebas en comparación a resultados obtenidos a través de técnicas más sofisticadas, como CoMSIA y CoMFA. El modelo propuesto proporciona una guía QSAR prospectiva para la búsqueda de nuevos derivados de antocianinas que posean una actividad mutagénica predicha alta o baja.

#### Referencias

- 1) Shityakov, S., *Adv. Appl. Bioinform. Chem. Alemania*, **2014**, 7, 11-21.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANÁLISIS TOPOLÓGICO-CONFORMACIONAL DE TRES ANTOCIANIDINAS: PELARGONIDINA, CIANIDINA Y DELFINIDINA

Nicolas A. Szewczuk<sup>1</sup>, Pablo R. Duchowicz<sup>1</sup>, Alicia B. Pomilio<sup>2</sup> y Rosana M. Lobayan<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Diag. 113 y 64, C.C. 16, Sucursal 4, 1900 La Plata, Argentina. [nicolas.szewczuk@gmail.com](mailto:nicolas.szewczuk@gmail.com); [pabloducho@gmail.com](mailto:pabloducho@gmail.com)

<sup>2</sup> Departamento de Bioquímica Clínica, Área Hematología, Hospital de Clínicas "José de San Martín", Universidad de Buenos Aires, CONICET, Av. Córdoba 2351, C1120AAF Buenos Aires, Argentina. [abpomilio@sinectis.com.ar](mailto:abpomilio@sinectis.com.ar); [pomilio@ffyb.uba.ar](mailto:pomilio@ffyb.uba.ar)

<sup>3</sup> Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Avda. Libertad 5300, 3400 Corrientes, Argentina

#### Introducción

Las antocianinas son pigmentos naturales hidrosolubles responsables de los atractivos colores rojo, anaranjado, púrpura, violeta y azul de la naturaleza, que se están usando como colorantes alimentarios para reemplazar a los sintéticos. Protegen contra los efectos nocivos de la radiación UV y brindan actividad antioxidante, antiviral, antimicrobiana, antiinflamatoria, antiangiogénica y anticarcinogénica, entre otras.

De todas las antocianidinas que actualmente se conocen, las más importantes son cianidina, delfinidina, malvidina, peonidina, pelargonidina y petunidina. En este trabajo se busca caracterizar y comprender las estructuras de pelargonidina, cianidina y delfinidina por ser las más representativas en diferencias del anillo B.

#### Resultados

El estudio de las estructuras se realizó utilizando la teoría funcional de la densidad (DFT) implementada en el paquete del software Gaussian 03. La optimización de estas estructuras se llevó a cabo utilizando el funcional híbrido de tres parámetros de Becke con el funcional de correlación propuesto por Lee-Yang-Parr, dando lugar al conocido método B3LYP. El conjunto de bases utilizado fue 6-311++G (d,p) para todos los átomos. El análisis vibracional se realizó al mismo nivel de teoría sobre todas las geometrías optimizadas de manera de poder verificar si son mínimos locales o puntos de ensilladura sobre la superficie de energía potencial de la molécula. El análisis del espacio conformacional conduce a la obtención de cuatro conformeros de mínima energía para el caso de pelargonidina, doce para cianidina y siete para delfinidina. Se desarrolló una nomenclatura específica con el fin de brindar información estructural de los diferentes conformeros.

Para un análisis más detallado, se determinaron los  $\Delta E$  y  $\Delta G$  de cada conformero. En base a estos datos, se determinaron las poblaciones relativas calculadas por la distribución de Maxwell-Boltzmann a 298,15 K para cada conformero. Se estudió la rotación del anillo B con respecto a la subestructura de benzopirilio para el conformero de menor energía de cada compuesto, y la ubicación espacial del oxidrilo en la posición C-3. Se evaluó el momento dipolar eléctrico permanente ( $\mu$ ) y la polarizabilidad molecular ( $\langle\alpha\rangle$ ). Para tener en cuenta todo el espacio conformacional, se realizó un promedio estadístico a 298,15 K mediante la distribución de Maxwell-Boltzmann en cada componente cartesiano de  $\mu$  y para los valores de ( $\langle\alpha\rangle$ ). También se obtuvo el potencial electrostático molecular (MEP).

#### Conclusiones

Los resultados obtenidos permitieron explicar el comportamiento y la reactividad relativa de estas tres antocianidinas, así como esclarecer aspectos conformacionales.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE BHA Y BHT

Tapia Mattar Valeria<sup>1</sup>, Gavilán Arriazu E. Maximiliano<sup>2</sup> y Rodríguez Sergio A.<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup> Facultad de Agronomía y Agroindustrias (FAyA), Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE).

<sup>2</sup> Facultad de Matemática, Astronomía y Física, IFEG-CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina

<sup>3</sup> CONICET

drsergiorod@gmail.com.ar

**Introducción.** El BHA (butilhidroxianisol) y el BHT (butilhidroxitolueno) son antioxidantes fenólicos sintéticos de uso habitual en todo el mundo. Se han agregado a los alimentos durante décadas para retardar la autooxidación de los lípidos que conduce a su rancidez. Por ello, para su detección, es común el uso de técnicas electroquímicas, que a su vez permiten estudiar los mecanismos de las reacciones redox.

**Resultados.** Los principales mecanismos de acción de los antioxidantes fenólicos fueron evaluados mediante el cálculo computacional (Teoría del Funcional Densidad) de los pKa y los potenciales de oxidación de cada estructura derivada del BHA y del BHT (Figura 1). Los mecanismos estudiados fueron: HAT (transferencia de un átomo de hidrógeno), SET (transferencia simple de un electrón, seguida de la transferencia de un protón) y SLEPT (transferencia de un protón posterior transferencia de un electrón). Además, se analizó la transferencia acoplada de dos electrones y un protón en el BHA, así también como la posibilidad de que en el BHT se transfieran dos electrones y dos protones de forma simultánea. Los resultados fisicoquímicos fueron simulados mediante voltametría cíclica, para luego ser correlacionados con datos experimentales de bibliografía.

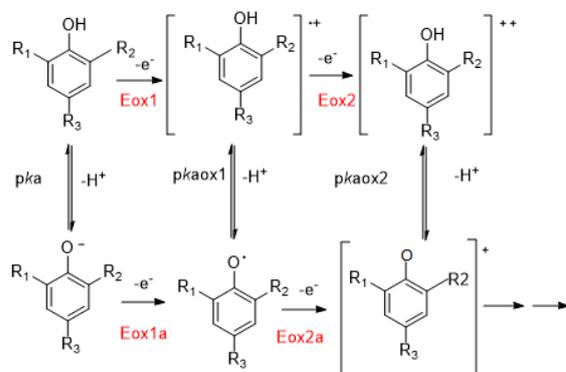


Figura 1 Esquema propuesto para el mecanismo de oxidación de BHA ( $R_1=H$ ,  $R_2=-(CH_3)_3$  y  $R_3=-OCH_3$ ) y BHT ( $R_1=R_2=-(CH_3)_3$  y  $R_3=-CH_3$ )

**Conclusiones.** Los esquemas obtenidos para los antioxidantes estudiados nos han permitido hacer predicciones sobre los diferentes caminos de oxidación del BHA y del BHT. Se ha demostrado que el mecanismo más acorde para la oxidación de los dos compuestos, es aquel en el que, en una primera instancia, ambos pierden un electrón, posteriormente se desprotonan y, por último, pierden un segundo electrón a un valor muy próximo al del primer potencial de oxidación.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Estudios conformacionales de $C_xF_{2x+1}C(O)OONO_2$ ( $x = 3, 4$ ). Comparación con $C_xH_{2x+1}C(O)OONO_2$

Vila, Jesús Alberto<sup>1</sup>; Malanca, Fabio Ernesto.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CICTERRA (CONICET) – Universidad Nacional de Córdoba (UNC).

<sup>2</sup>INFIQC (CONICET) – Dpto. de Fisicoquímica – Fac. de Ciencias Químicas (UNC).  
jesus.vila@unc.edu.ar

#### Introducción

Los peroxiacil nitratos ( $RC(O)OONO_2$ ) son compuestos formados en la degradación atmosférica de compuestos orgánicos volátiles emitidos por fuentes antropogénicas y biogénicas, y pueden actuar como especies reservorias de radicales peróxido y dióxido de nitrógeno.[1]

En este trabajo se presentan estudios conformacionales para los peroxiacil nitratos hidrogenados y perfluorados ( $C_xH_{2x+1}C(O)OONO_2$ ,  $C_xF_{2x+1}C(O)OONO_2$ ;  $x = 3, 4$ ), extendiendo los resultados previos obtenidos por otros autores [2-6]. En los estudios se utilizó el software Gaussian 09, aplicando el método DFT y el funcional de intercambio B3LYP con el set de bases 6-311+(d).

#### Resultados y conclusiones

Se observó que el diedro  $O=C-O-O$  adquiere una conformación syn (ángulo cercano a  $0^\circ$ ) para  $C_xF_{2x+1}C(O)OONO_2$  y  $C_xH_{2x+1}C(O)OONO_2$  ( $x = 3, 4$ ) en todos los conformeros más estables, en concordancia con lo determinado para  $CF_3C(O)OONO_2$  [2,3],  $CH_3C(O)OONO_2$  [3],  $C_2F_5C(O)OONO_2$  [4] y  $C_2H_5C(O)OONO_2$  [5].

Los diedros  $O-O-N=O$ ,  $C-O-O-N$  y  $O=C-O-O$  de  $C_xF_{2x+1}C(O)OONO_2$  ( $x = 3, 4$ ) presentan valores de  $176^\circ$ ,  $88^\circ$  y  $6^\circ$ , respectivamente; similares a los correspondientes a  $C_xH_{2x+1}C(O)OONO_2$  ( $177^\circ$ ,  $88^\circ$  y  $5^\circ$ , respectivamente). Como puede observarse, estos valores son independientes de la naturaleza y el largo de la cadena carbonada.

El análisis de los resultados computacionales muestra que las longitudes de enlace  $C=O$  y  $O-O$  para ambas familias son independientes del largo de la cadena carbonada (1,18 Å y 1,41 Å, respectivamente),

La comparación de la longitud del enlace  $C-O$  para  $C_xF_{2x+1}C(O)OONO_2$  (1,374 Å) con el correspondiente al  $C_xH_{2x+1}C(O)OONO_2$  (1,410 Å) sugiere que este enlace se estabiliza por la presencia de grupos electronegativos.

#### Referencias

- [1] Kirchner, F.; Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, 31 (2), 127-144.
- [2] Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Balzer, G.; Willner, H. *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (10), 1994-1997.
- [3] Hermann, A.; Niemeyer, J.; Mack, H.; Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Willner, H. Christen, D.; Schäfer, M.; Bauder, A.; Oberhammer, H. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1672–1676.
- [4] Sulbaek Andersen, M. P.; Nielsen, O. J.; Hurley, M. D.; Ball, J. C.; Wallington, T. J.; Stevens, J. E.; Martin, J. W.; Ellis, D. A.; Mabury, S. A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 5189-5196.
- [5] Badenes, M.P.; Cobos, C.J. *J. Mol. Struct: (Theochem)*. **2008**, 856, 59–70.
- [6] Vila, J. A.; Iriarte, A. G.; Chiappero, M. S.; Malanca, F. E. *J. Phys. Chem. A* **2020**, 124 (31), 6363 – 6369.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

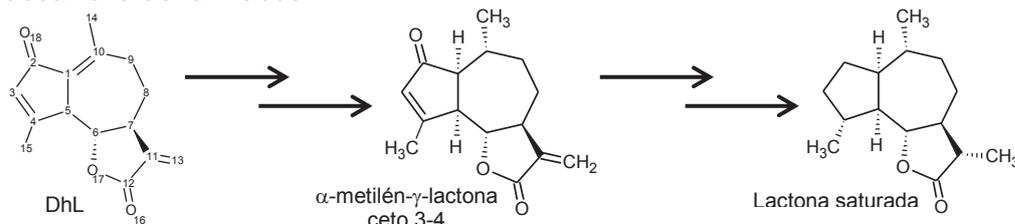
### ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y REACTIVIDADES DE LA DhL

Zapata-Martínez J

Instituto de Biología "Dr. Francisco D. Barbieri", Fac. de Bioqca., Qca. y Fcia. UNT-INSIBIO. Chacabuco 461. Tucumán. E-mail: jzapata@uolsinectis.com.ar

**Introducción:** Dehidroleucodina (DhL) es una lactona sesquiterpénica (LST) perteneciente al grupo de los guaianólidos. La mayoría de las LST ejercen actividad biológica a través de un mecanismo de acción común, basado en la interferencia de las funciones de las macromoléculas celulares mediante la formación de enlaces covalentes entre las estructuras parcialmente electrofílicas de las LST y los centros nucleofílicos de los blancos biológicos, por lo que presentan diversas estructuras potencialmente reactivas (EPR) como ser  $\alpha$ -metilén- $\gamma$ -lactona, carbonilo  $\alpha,\beta$ -insaturado, epóxido, etc [1]. Desde el punto de vista farmacológico, para la DhL se han descrito diferentes actividades: citoprotectora, antitumoral, antiinflamatoria, antioxidantes, antiparasitaria, bloqueadores del ciclo celular en células meristemáticas e incluso de la meiosis en ovocitos de anfibios, etc [2] [3]. En el presente trabajo, solamente DhL y desacetoxi-Matricarina son de origen natural; el resto, son moléculas derivadas de la primera en la que se combinaron los diferentes EPR con el objetivo de realizar un estudio teórico de sus propiedades estructurales, electrónicas y reactividades. Para ello, se realizaron cálculos mecano-cuánticos utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad con el método B3LYP/6-31G(d) usando el programa Gaussian09W. Se optimizaron las estructuras geométricas tanto en fase gaseosa como líquida (agua); los descriptores globales de la reactividad se obtuvieron a partir de las energías de los orbitales moleculares de frontera; utilizando el software UCA-Fukui, se obtuvieron los descriptores locales los cuales dan cuenta de la reactividad y selectividad de sitio en una molécula. **Resultados:** Partiendo de la estructura de DhL y considerando los descriptores globales, la reactividad de los diferentes derivados va decreciendo a medida que "quitamos" EPR de la molécula. La presencia de un doble sistema conjugado carbonilo  $\alpha,\beta$  insaturado aporta dos puntos de ataque nucleofílico; se observa que tiene prevalencia uno de ellos sobre el otro. Cuando se consideran los descriptores locales, vemos que el centro donde más probabilidad hay de ataque nucleofílico corresponde al sistema carbonilo  $\alpha,\beta$  insaturado sobre el C10.

**Conclusiones:** Según diversos autores, la reactividad de estas moléculas se debe al grupo  $\alpha$ -metilén- $\gamma$ -lactona; de acuerdo con estos resultados, se deben considerar, además, los grupos carbonílicos presentes, sobre todo la posición relativa que presentan en el esqueleto guaiano, los cuales juegan un papel muy importante en el desarrollo de fármacos.



#### Referencias

- Schmidt TJ, *Studies in Natural Products Chemistry*, 2006, 33, 309-392.
- Ghantous A, Gali-Muhtasib H, Vuorela H, Saliba NA, Darwiche N, *Drug Discovery Today*, 2010, 15, 668-678.
- Zapata-Martínez J, Sánchez-Toranzo G, Chaín F, Catalán CAN, Bühler MI, *Zygote*, 2016, doi: 10.1017/S0967199416000265.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANÁLISIS DE DOCKING PARA EVALUAR ACTIVIDAD ANTIVIRAL DE ALCALOIDES BENCILISOQUINOLINAS CONTRA PROTEÍNAS CLAVES DEL VIRUS DEL SARS-CoV-2.

Zígolo María Antonela<sup>1</sup>, Rivero Goytia Matías<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)- Universidad Nacional de Salta (UNSa), Avenida Bolivia 5150, 4400 Salta, Argentina.

maz130685@gmail.com

<sup>2</sup> Silentium Apps, Dean Funes 462, 4400 Salta Argentina.

mrivero@silentiumapps.com

El SARS-CoV2, una nueva cepa de coronavirus identificada en Wuhan, China, en 2019 ha estado amenazando la salud pública en todo el mundo. Se están evaluando diversas terapias y tratamientos. El objetivo de este trabajo fue estudiar compuestos alcaloides de protoberberina de origen vegetal como potenciales inhibidores del SARS-CoV-2 mediante estudios de acoplamiento. Se emplearon como dianas moleculares tres proteínas claves del SARS-CoV-2, recientemente cristalizadas: la glicoproteína de pico (S), la proteasa principal (Mpro) y la ARN polimerasa dependiente de ARN (RdRp), involucradas en el reconocimiento del virus por las células hospedadoras y en la replicación viral. El acoplamiento molecular se realizó mediante AutoDock, con el Algoritmo Genético Lamarckiano, para analizar la probabilidad de acoplamiento.

Los mejores valores de energías de unión para la proteína S fueron, en kcal / mol: -10,67 para jatrorrizina, -9,65 para berberina y -9,22 para 5,6-dihidroconstrictosina. Para Mpro fueron, en kcal / mol: -10,15 para 5,6-dihidroconstrictosina, -9,86 para jatrorrizina y -8,48 para berberubina. Para RdRp fueron, en kcal / mol: -9,04 para berlambina, -8,99 para canadina y -8,90 para berberina. Además, los fármacos sintéticos atazanavir y nelfinavir se utilizaron como controles para la proteasa Mpro, umifenovir se utilizó para la proteína S y aciclovir y emicitrobina se utilizaron para la polimerasa RdRp. También se evaluó la cloroquina, hidroxiclороquina e ivermectina, que fueron evaluados experimentalmente en el mundo para el tratamiento de pacientes con la enfermedad de COVID-19. Se identificaron enlaces de hidrógeno claves e interacciones hidrofóbicas entre algunos de los alcaloides de protoberberina y las respectivas proteínas virales, lo que nos permitió explicar la gran afinidad obtenida en aquellos compuestos con las mejores energías de unión. Además, todos los alcaloides de protoberberina evaluados se unieron a las tres proteínas virales. Estos resultados sugieren que estos alcaloides podrían ser potencialmente útiles como fármacos antivirales para ser evaluados experimentalmente contra COVID-19. Considerando además que muchos de estos alcaloides tienen un historial de actividad antiviral frente a otros virus.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO COMPARATIVO DE LA TERMOQUÍMICA DE PROPENOS DIHALOGENADOS DE INTERÉS MEDIOAMBIENTAL

Zucchini, Paolo G.<sup>1,2</sup>, Caballero, Norma<sup>2</sup> y Tuccheri, María E.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, La Plata 1900, Argentina

<sup>2</sup> Facultad Politécnica de la Universidad Nacional de Asunción, Paraguay.  
paolozucchini@inifta.unlp.edu.ar

#### Introducción.

Los alquenos de bajo peso molecular poseen presiones de vapor relativamente altas, ingresan a la atmósfera provenientes de los depósitos de las industrias químicas [1]. Pese a esto, existen aún muchos alquenos cuyos datos termoquímicos son desconocidos, específicamente, aquellos dihalogenados. Este trabajo busca aportar datos de entalpías de formación estándar de propenos dihalogenados con un mismo halógeno y con halógenos mixtos, para emplearlos en futuros estudios cinéticos y mecanísticos de interés atmosférico. Particularmente, se presenta un análisis teórico de los dihaloalquenos 1,3-difluoropropeno, 1,3-dicloropropeno, 1-cloro-3-fluoropropeno y 3-cloro-1-fluoropropeno mediante una completa caracterización estructural, la determinación de las frecuencias vibracionales armónicas y la estimación de las entalpías de formación estándar.

#### Resultados.

Mediante cálculos mecano-cuánticos basados en la teoría del funcional de la densidad (B3LYP, BMK, etc.) combinadas con el conjunto de bases 6-311++G(3df,3pd), y también con métodos *ab initio* (G4, G3B3, etc.) implementados en el programa Gaussian 16, se obtuvieron las geometrías moleculares, los potenciales torsionales y las frecuencias vibracionales armónicas de todas las especies. Se efectuaron comparaciones con la información experimental disponible para evaluar el desempeño de los diferentes métodos. Además, se derivaron las entalpías de formación estándar mediante el uso de reacciones isodésmicas e isogíricas y, cálculos de la energía de atomización total. Los resultados preliminares que corresponden al nivel de teoría G4 se muestran en la Tabla 1 (en kcal mol<sup>-1</sup> y con un error de  $\pm 1,5$  kcal mol<sup>-1</sup>).

Compuesto	3-clorofluoropropeno	1-clorofluoropropeno	1,3-difluoropropeno	1,3-dicloropropeno
$\Delta H^{\circ}f(298K)$	-45,5	-44,7	-48,9	-7,0

#### Conclusiones

Los parámetros geométricos y frecuencias vibracionales encontrados están en buen acuerdo con la información existente en literatura. Los datos termoquímicos son un aporte novedoso debido a la escasa información existente.

#### Referencias

- 1) Richard P. Wayne, Chemistry of Atmospheres.
- 2) B. Ruscic and D. H. Bross Active Thermochemical Tables (ATcT) version 1.122p 2020; disponible en <https://ATcT.anl.gov>



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SIMULACIÓN MONTE CARLO DE ADSORCIÓN DE CH<sub>3</sub>X (X = F, Cl, Br) SOBRE BIOCHARS

FARÍAS HERMOSILLA M.E.<sup>1</sup>, ALBESA A.G.<sup>2</sup>

INIFTA – UNLP-CONICET (Diag. 113 y Esq. 64 - La Plata, Bs. As., Argentina)

1 [maesfahe@quimica.unlp.edu.ar](mailto:maesfahe@quimica.unlp.edu.ar)

2 [albesa@inifta.unlp.edu.ar](mailto:albesa@inifta.unlp.edu.ar)

#### Introducción

Las simulaciones Monte Carlo son una herramienta poderosa para estudiar sistemas complejos. Los biochars son estructuras carbonosas que se obtienen en condiciones anóxicas a temperaturas entre 400 °C y 600 °C, y que presentan en su estructura grupos funcionales oxigenados (alcoxi, carbonil y carboxil). Estudios de los últimos años indican que estas estructuras carbonosas son muy prometedoras para ser aplicadas en distintos campos de adsorción, tales como almacenamiento de gases con valor energético, remediación de agua y suelos, entre otros. Si bien actualmente los haluros de metilo son usados de manera restringida como pesticidas para commodities, siguen siendo un problema ya que son liberados a la atmósfera donde actúan como depletores de la capa de ozono, favoreciendo al calentamiento global. Estudiar maneras de controlar su partición en las esferas ambientales es clave para mitigar los daños ambientales que su uso, aunque restringido, sigue ocasionando.

#### Metodología

En este estudio predecimos la adsorción de moléculas de CH<sub>3</sub>X (X = F, Cl, Br) sobre biochars mediante simulaciones Monte Carlo. Modelamos doce adsorbentes, resultantes de combinar grupos funcionales (grafito, alcoxi, carbonil y carboxil) con distinto tamaño de discos (48, 120 y 360 átomos de C) a los que además sustituimos átomos de C en distinto grado (5, 8 y 12 %), representadas adicionando las letras A, B y C, respectivamente. Empleamos un modelo de potencial de interacción de Lennard-Jones (6-12) entre átomos, cuyos parámetros característicos ( $\sigma$ ,  $\epsilon$  y carga) obtuvimos ajustando por cálculos ab initio los valores hallados en la literatura.

#### Resultados y Conclusiones

Los resultados de las simulaciones muestran un orden creciente de afinidad por los biochars de los metil halógenos de mayor peso molecular.

Analizando los valores de adsorción para cada adsorbato y adsorbente por grupo funcional, observamos que el aumento de tamaño de disco y de grado de sustitución no necesariamente conlleva a un aumento de la tasa de adsorción.

Ajustamos las isotermas a los modelos Langmuir y Freundlich. Para el sistema de CH<sub>3</sub>Br se observó un excelente ajuste al modelo Langmuir pero no para Freundlich, indicando que el proceso llegaría a la saturación por debajo de las 283 K. Los sistemas CH<sub>3</sub>F y CH<sub>3</sub>Cl no alcanzaron la saturación en estas condiciones de simulación, y en general presentaron menor coeficiente de afinidad de adsorción. Estos resultados concuerdan con las configuraciones espaciales simuladas.

En general el aumento de la temperatura disminuye la capacidad de adsorción, pero ocurre lo opuesto para el sistema de CH<sub>3</sub>Br sobre AlcoxiA, GracitB y GracitC.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO POR DFT DE FILMS DE PORFIRINAS HETEROBIMETÁLICAS PUENTEADAS POR IÓN AZIDA: DILUCIDANDO SU RESPUESTA ELECTROQUÍMICA

German E. Pieslinger<sup>1,2</sup> y Romina Carballo.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> CONICET, IQUIFIB, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> UBA, FCEN, DQIAyQF, Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup> UBA, FFYB, DQAYF, Buenos Aires, Argentina.

[pieslinger@qi.fcen.uba.ar](mailto:pieslinger@qi.fcen.uba.ar); [rocar@ffyb.uba.ar](mailto:rocar@ffyb.uba.ar)

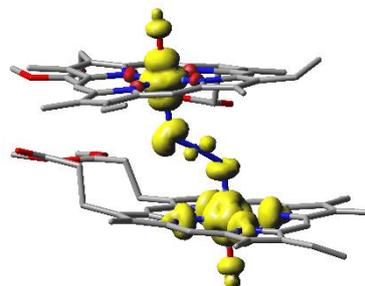
Durante las últimas décadas, los materiales funcionales con una diversidad de estructuras químicas y propiedades fisicoquímicas relevantes han jugado un papel importante en varias áreas tecnológicas.<sup>[1]</sup> A la hora de diseñar nuevos materiales, se busca una correlación entre la estructura y la funcionalidad combinando bloques de construcción con características ópticas, electrónicas o redox únicas. Bajo esta premisa, Carballo y colaboradores informaron recientemente la aplicación como sensores electroquímicos de distintos films de CoPP y/o NiPP (PP = protoporfirina IX).<sup>[2]</sup> Ese estudio, mostró que la respuesta electroquímica se incrementa notablemente cuando los films son pretratados con soluciones conteniendo el ión azida, posiblemente al formarse estructuras donde los centros metálicos se encuentran puenteados por dicho ión.

En este trabajo, utilizamos métodos de estructura electrónica basados en la teoría del funcional densidad (DFT) para evaluar el rol del puente azida en films de CoPP( $\mu$ -N<sub>3</sub>)NiPP.

Los resultados obtenidos muestran que efectivamente la unión de los centros metálicos a través del ión azida está favorecida. Los gráficos de la densidad de spin (ver figura), ponen en evidencia el rol del puente azida en la comunicación electrónica entre los metales, lo que explicaría la mejor performance de estos films respecto a los no puenteados.

Las espectroscopías electrónicas y vibracionales calculadas reproducen aceptablemente los datos experimentales, confirmando así la conexión entre los metales a través de puentes azida en los films y validando los métodos teóricos empleados.

Esto último, nos permite extender el estudio teórico con el fin de encontrar otros ligandos puente que mejoren aún más la comunicación electrónica en este tipo de sistemas.



[1] S. Banerjee, A. K. Tyagi, *Functional Materials*, Elsevier, **2012**.

[2] R. Carballo, A. L. Rinaldi, I. N. Rezzano, *Electrochim. Acta* **2016**, 222, 1700–1708.



# FISICOQUÍMICA DE MATERIALES

POLÍMEROS, BIOMATERIALES,  
CERÁMICOS, SISTEMAS  
ORGANIZADOS, SURFACTANTES,  
COMPOSITE



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN *IN VITRO* DE BIOCOSMÉTICO DE QUITOSANO CON PARTÍCULAS DE SÍLICA SÓLIDA PARA INGENIERÍA TISULAR ÓSEA

Alvarez Echazú Inés<sup>1,2,3</sup>, Renou Sandra<sup>1</sup>, Perna Oriana<sup>2</sup>, Alvarez Gisela<sup>2</sup>, Desimone Martín<sup>2</sup> y Olmedo Daniel<sup>1,3</sup>.

<sup>1</sup>Cátedra de Anatomía Patológica, FOUBA, Universidad de Buenos Aires, CABA, C1122AAH, Argentina.

<sup>2</sup>Universidad de Buenos Aires, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Instituto de Química y Metabolismo del Fármaco (IQUIMEFA), FFyB., CABA, C1113AAD, Argentina

<sup>3</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

alvarezchazu@ffyb.uba.ar

**Introducción:** La organización jerárquica del tejido óseo es compleja. Sin embargo, no deja de ser un material compósito, si se lo describe en forma simplificada. Por este motivo, se han desarrollado numerosos compósitos con el objetivo de obtener un sustituto óseo con las propiedades fisicoquímicas y biológicas óptimas para el tratamiento de defectos óseos.

En este trabajo, sintetizamos un biomaterial constituido por quitosano (Q) y partículas sólidas de sílica (SS), en proporciones iguales. Con el propósito de evaluar *in vitro* al biomaterial como posible sustituto óseo, realizamos una caracterización ultraestructural, ensayos de swelling y de biodegradabilidad. Además, determinamos la citotoxicidad con una línea de fibroblastos [3T3].

**Resultados y conclusiones:** A partir de imágenes TEM de SS, fue medido el diámetro de partícula utilizando el software ImageJ 1.53a. El diámetro medio fue de 509, SD  $\pm$  21 nm. En las imágenes SEM del compósito, se observó la presencia de una matriz de quitosano (Q) con partículas sólidas de sílica (SS) distribuidas homogéneamente.

De acuerdo con el ensayo de swelling, Q presentó un contenido de agua en equilibrio ( $W_{\infty}$ ) de alrededor de 82% y el agregado de SS disminuyó su  $W_{\infty}$  aproximadamente a 75%. Ambos biomateriales fueron capaces de absorber gran cantidad de agua. Por consiguiente, Q-SS podría ser adecuado para la adhesión celular y la difusión de nutrientes necesarias para la regeneración del tejido óseo en condiciones fisiológicas.

También evaluamos la biodegradabilidad con lisozima. Al cabo de 6 días, Q presentó una mayor biodegradación en comparación a Q-SS. El porcentaje de peso remanente con respecto al peso inicial de Q fue  $87,3 \pm 2,1$  y de Q-SS fue  $100,7 \pm 0,8$ . Se evaluará próximamente la biodegradabilidad a mayores tiempos experimentales.

Por último, evaluamos la citotoxicidad mediante un ensayo de MTT por 24 hs. Ambos biomateriales presentaron una viabilidad celular  $>90\%$  y no se encontraron diferencias significativas según la prueba t de Student ( $p < 0,05$ ). Esto indicaría que Q-SS presenta una buena citocompatibilidad. Se planea a futuro la evaluación *in vivo* del biomaterial en un modelo murino para el estudio de la biocompatibilidad.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE ALEACIONES PdNi PARA SEPARACIÓN DE HIDRÓGENO

Bosko María Laura<sup>1</sup>, Cornaglia Laura M.<sup>1</sup> y Tarditi Ana María<sup>1</sup>.

INCAPE, Santiago del Estero, 2829, Santa Fe, S3000AOM, Argentina.

boskomi@fiq.unl.edu.ar

Las membranas basadas en Pd presentan una alta selectividad hacia hidrógeno. Sin embargo, estos sistemas requieren la incorporación de otros metales para mejorar determinadas propiedades (estabilidad térmica, resistencia química, flujo de permeación, entre otros). El objetivo del presente trabajo fue desarrollar películas binarias de PdNi soportadas en sustrato metálico (316 L) empleando deposición autocatalítica como método de síntesis. El Ni se seleccionó con el propósito de incrementar los flujos de H<sub>2</sub>, trabajar a menores temperaturas y disminuir costos. La síntesis requirió de varias etapas. *i)* Acondicionamiento del sustrato, para mejorar el posterior anclaje de la película, mediante tratamientos térmicos e inmersiones sucesivas en una suspensión de ZrO<sub>2</sub> *ii)* Deposiciones secuenciales de Pd y Ni empleando hidracina como agente reductor. *iii)* Formación de la aleación mediante tratamiento en H<sub>2</sub> 500 °C. DRX, XPS, SEM y EDS se emplearon en la caracterización de estos materiales. Se observó la formación de películas densas de PdNi (SEM), luego de dos (2) síntesis de Pd y 8 (ocho) de Ni, con un contenido atómico de Ni de 12 % (EDS). Los difractogramas antes del tratamiento en H<sub>2</sub> (Fig. 1) mostraron la presencia de dos fases cúbicas centradas en las caras, correspondientes al Pd y Ni. Luego del tratamiento térmico se evidenciaron las señales propias de la aleación en su fase FCC. Por otra parte, a nivel superficial, en la región del Ni2p luego de una reducción a 400 °C en H<sub>2</sub>, se observó la presencia de Ni<sup>(0)</sup> (2p<sub>3/2</sub>: 852,4 eV) y Ni<sup>(2+)</sup> (2p<sub>3/2</sub>: 855,4 eV) con sus respectivos satélites, un contenido atómico del 6,5 % y una relación Ni<sup>0</sup>/Ni<sub>total</sub> igual a 0,27 (Fig. 2). En atmósfera de hidrógeno se observó segregación superficial de Pd, mientras que en atmósfera de CO a 300 °C, la concentración superficial fue similar a la volumétrica (Fig. 2).

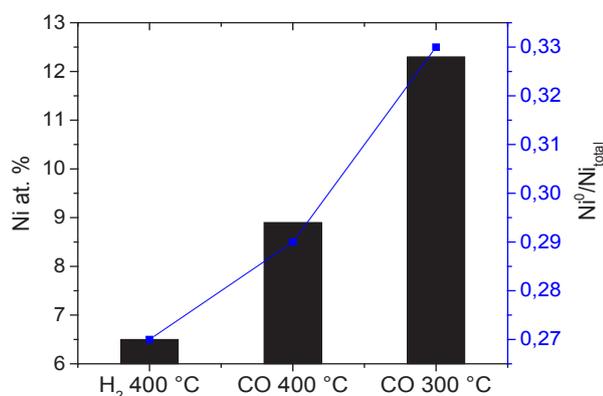
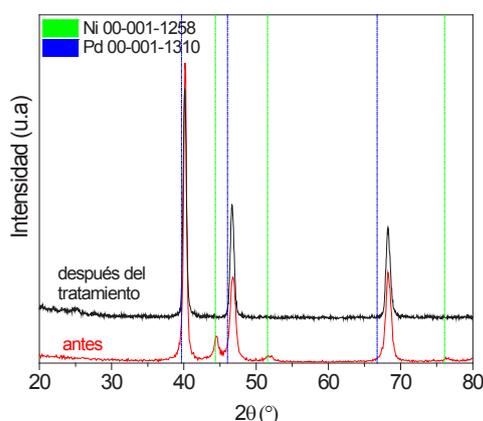


Fig. 1. Difractogramas de la película PdNi antes y después del tratamiento térmico. Fig. 2. Evolución del contenido de Ni y relación Ni<sup>0</sup>/Ni<sub>total</sub> en presencia de H<sub>2</sub> o CO.

Conclusiones. Mediante deposición autocatalítica secuencial se logró sintetizar una película densa de PdNi con composición volumétrica de Ni de 12% at. En presencia de H<sub>2</sub> se observó segregación superficial de Pd, mientras que en atmósfera de CO la composición de Ni fue similar a la composición volumétrica.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Preparación de películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> modificadas con nanocristales de Ag y su aplicación en espectroscopia Raman incrementada por superficie

Broens Martín<sup>1,2</sup>, López Teijelo Manuel<sup>1,2</sup> y Linarez Pérez Omar<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Fisicoquímica. Haya de la Torre esq. Medina Allende, X5000HUA. Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup> CONICET, Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC). Haya de la Torre esq. Medina Allende, X5000HUA. Córdoba, Argentina

[mbroens@fcq.unc.edu.ar](mailto:mbroens@fcq.unc.edu.ar)

#### Introducción

En la actualidad, la espectroscopia Raman incrementada por superficie (SERS) se caracteriza por su excepcional sensibilidad basada en fenómenos de superficie que promueven la intensificación, en varios órdenes de magnitud, de las señales correspondientes a modos vibracionales de moléculas (1). Entre estos fenómenos, la excitación plasmónica de nanoestructuras metálicas, generalmente de Au o Ag, es uno de los principales responsables de la exaltación de la respuesta espectroscópica. En este contexto, la síntesis de sustratos de gran área superficial, como las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> (NT-TiO<sub>2</sub>), y su modificación con nanocristales de Ag constituyen una estrategia atractiva para la preparación de plataformas SERS.

#### Resultados

En el presente trabajo se exhiben los resultados obtenidos a partir de películas de NT-TiO<sub>2</sub> sintetizadas por anodización electroquímica de titanio (2) y su posterior modificación por electrodeposición de cristales de Ag, aplicando pulsos de corriente a partir de soluciones acuosas de AgNO<sub>3</sub> (3) bajo diferentes condiciones experimentales. A partir del análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) se confirmó la formación de cristales de Ag, tanto en la superficie externa de las películas de NT-TiO<sub>2</sub> como en el interior de los tubos. Asimismo, se evaluó el efecto de distintas variables experimentales de la modificación sobre el tamaño promedio de cristal y la densidad de los mismos en la superficie. Por otra parte, se estudió la composición de las estructuras obtenidas mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), encontrándose que la naturaleza química de los depósitos obtenidos es completamente Ag(0). Finalmente, se analizó la funcionalidad de las películas como plataformas SERS a partir de soluciones acuosas de 2-mercaptopiridina (2-MPy) como sonda Raman, advirtiéndose una correlación entre los incrementos de las señales características de la sonda y la morfología en la superficie de las plataformas.

#### Conclusiones

Las películas anódicas de NT-TiO<sub>2</sub> modificadas con nanocristales de Ag representan un sistema con potencial aplicación en SERS, pudiendo optimizar su funcionalidad a partir de las condiciones de modificación.

#### Referencias

- 1) Mosier-Boss, P. A., *Nanomaterials*, **2017**, 7, 142-172.
- 2) Broens, M. I. *et al.*, *Ceram. Int.*, **2020**, 46, 13599-13606.
- 3) Guan, D. *et al.*, *Ionics*, **2013**, 19, 879-885.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE LA ADICIÓN DE UN CODOPANTE EN LA ESTABILIZACIÓN DE LA FASE CÚBICA EN CERÁMICOS DE $ZrO_2$ DOPADA CON $Sc_2O_3$

Contini Vanesa<sup>1</sup>, Suarez Gustavo<sup>2</sup> y Lamas Diego<sup>3</sup>

<sup>1</sup> CENIIT, UNLaR, Luis de la Fuente s/n, La Rioja Capital, Pcia de La Rioja, Argentina.

<sup>2</sup> CETMIC, CIC-CONICET, Camino Centenario y 506, M.B. Gonnet, Pcia de Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup> Laboratorio de Cristalografía Aplicada, ITECA, ECyT-UNSAM/CONICET, Campus Miguelete, Edificio Labocluster, Av. 25 de mayo 1169, (1650) San Martín, Pcia de Buenos Aires, Argentina.

vcontini@unlar.edu.ar

#### Introducción y metodología

Los cerámicos de circonia ( $ZrO_2$ ) dopada con escandia ( $Sc_2O_3$ ) se destacan en comparación con otros cerámicos de circonia porque presentan mayor conductividad iónica en fase cúbica, lo que es muy útil para aplicaciones electroquímicas como celdas de combustible o electrolizadores de óxido sólido, sensores de oxígeno, etc., porque permite reducir la temperatura de operación del dispositivo. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre con otros dopantes ( $Y_2O_3$ ,  $CaO$ , etc.), la fase cúbica no se estabiliza a temperatura ambiente con  $Sc_2O_3$ , y aparecen fases romboédricas ( $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ ) de muy pobres propiedades eléctricas. Por ejemplo, para contenidos de  $Sc_2O_3$  entre 8 y 12 %molar, la fase estable es la  $\beta$ , que transforma a la cúbica a aproximadamente 600 °C. Si bien los dispositivos mencionados suelen operar a alta temperatura para tener una conductividad iónica adecuada, es importante evitar transformaciones de fase porque el cambio de volumen asociado puede degradar al material.

En este trabajo se estudia la estabilización de la fase cúbica a temperatura ambiente mediante el agregado de codopantes adecuados. Se prepararon muestras cerámicas densas por compactación uniaxial y sinterizado a alta temperatura, con una etapa previa de molienda de alta energía. La misma favorece la activación mecanoquímica en estado sólido, resultando una alta homogeneidad en composición y tamaño de partícula menores a las que se obtienen por otros métodos. Se trabajó con una composición de  $ZrO_2$ -10% molar  $Sc_2O_3$ , y se estudió la sinterización sin codopantes (10ScSZ) y con 1% molar de los codopantes  $Y_2O_3$  (1Y10ScSZ),  $Sm_2O_3$  (1Sm10ScSZ),  $Gd_2O_3$  (1Gd10ScSZ) y  $CeO_2$  (1Ce10ScSZ). Se analizó el efecto del tiempo de molienda (hasta 60 minutos molino planetario de alta energía FRITSCH Pulverisette 7 a 800 RPM) y de la temperatura de sinterizado (1100 a 1500°C, siempre durante 2 h).

#### Resultados y conclusiones

La molienda de alta energía permite lograr una excelente homogeneidad en composición, lo que es crítico para estabilizar la fase cúbica deseada, y resultan cerámicos de alta densidad y dureza. Mediante difracción de rayos X se pudo demostrar que todos los codopantes estudiados permiten estabilizar la fase cúbica para temperaturas de sinterizado de 1300 °C o superiores. En trabajos futuros se evaluará el efecto de estos codopantes en la conductividad iónica a alta temperatura.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DISPOSITIVOS EMISORES DE LUZ BASADOS EN SURMOFs CON ARQUITECTURA EPITAXIAL

Gomez Germán<sup>1</sup>, Dong.-Hui Chen<sup>2</sup>, Christof Wöll<sup>2</sup>, Engelbert Redel<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia (UNSL-FQByF). Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI), Almirante Brown 1455, San Luis, Argentina. <sup>2</sup>Institute of Functional Interfaces (IFG), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Alemania. germangomez1986@gmail.com

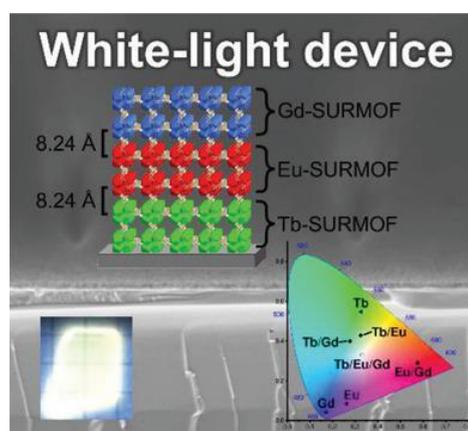
**Introducción:** Los MOFs soportados sobre diversos sustratos, ofrecen un nuevo mundo hacia el desarrollo de dispositivos con aplicaciones en nanotecnología, sensores, óptica, etc [1]. Estos materiales se denominan SURMOFs y pueden ser obtenidos por técnicas de crecimiento epitaxial “capa-por-capa” dando origen a materiales altamente organizados con propiedades únicas respecto al mismo material obtenido de manera convencional (solvotermal)[2].

**Resultados:** Mediante crecimiento por dip-coating, se obtuvo un conjunto de SURMOFs de MOF-76 basado en ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico y lantánidos. Los espesores alcanzados fueron de alrededor de 190 nm. Los materiales basados en Eu y Tb presentaron transiciones 4f-4f en la región visible caracterizadas por picos estrechos dando una luz roja y verde respectivamente. El material basado en Gd, exhibió un espectro con una banda ancha cuya luminiscencia azul proviene de transiciones del ligando. Se realizaron experimentos de síntesis basados en uno y dos componentes con el fin de modular la luz de emisión. La combinación racional de capas de Gd-, Eu- y Tb-MOF-76 dio origen a un SURMOF emisor de luz blanca. Todos los dispositivos fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopía de absorción-reflexión de infrarrojo, microscopía electrónica de barrido y estudios de fotoluminiscencia (excitación y emisión). El SURMOF basado en tres componentes (Tb/Eu/Gd-MOF-76) (ver Figura) presenta coordenadas CIE xy de (0.331, 0.329), compatible con materiales emisores de luz perfectamente blanca [3].

**Conclusiones:** El método de síntesis de dip-coating” permitió obtener composites ordenados basados en nanocristales de MOF-76. La homogeneidad y el espesor de los films como así también la luminiscencia alcanzada, permiten a los materiales de ser usados como sensores o dispositivos destellantes.

#### Referencias:

- 1) J. Liu, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 5730.
- 2) D.-H. Chen, et al., *Adv. Func. Mater.*, **2019**, 29, 1903086.
- 3) D.-H. Chen, A. E. Sedykh, G. E. Gomez, et al., *Adv. Mater. Interf.*, **7**, **2020**, 2000929.





## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ¿QUÉ PODEMOS HACER CON UNA IMPRESORA 3D Y ÁCIDO POLILÁCTICO?: ADSORBER UN FOTOSENSIBILIZADOR Y OBTENER MATERIALES ANTIMICROBIANOS SUPER ECONÓMICOS

Martínez Sol<sup>1</sup>, Palacios Yohana<sup>2</sup>, Heredia Daniel<sup>2</sup>, Aiassa Virginia<sup>3</sup>, Bartolilla Antonela<sup>3</sup>  
y Durantini Andrés<sup>2</sup>

<sup>1</sup>IITEMA-CONICET, <sup>2</sup>IDAS-CONICET, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nac. 36 Km 601, X5804BYA Río Cuarto, Córdoba, Argentina. <sup>3</sup>UNITEFA-CONICET, Departamento de Ciencias Farmacéuticas, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Haya de la Torre y Medina Allende, X5000HUA Córdoba, Argentina.  
smartinez@exa.unrc.edu.ar

En la actualidad existe una creciente demanda en el desarrollo de materiales poliméricos amigables con el medio ambiente y que a su vez presenten propiedades antimicrobianas para aplicaciones biomédicas, envasado de alimentos y descontaminación de agua. Entre estos bioplásticos, el ácido poliláctico (PLA) se ha convertido en una de las alternativas más prometedoras en la última década. Con la finalidad de obtener materiales antimicrobianos, se han incorporado aditivos en este polímero como antibióticos, compuestos naturales y metales. Por su parte la inactivación fotodinámica (PDI) es una estrategia bien conocida para eliminar patógenos; está requiere la combinación de oxígeno molecular, luz y un fotosensibilizador activo (PS). La combinación de estos 3 factores conlleva a producir especies reactivas del oxígeno (ROS) que presentan un efecto letal sobre los patógenos. El objetivo de nuestro trabajo fue desarrollar superficies poliméricas autoesterilizantes impresas en 3D. Para tal fin, se utilizó PLA al cual se le adsorbió sobre la superficie un BODIPY halogenado para dotar al material con una capacidad foto-activable (Figura 1). Las superficies poliméricas se imprimieron en 3D y se trataron con el PS utilizando tres metodologías: spin coating, aerosolización y dispersión con cepillo. Nuestros estudios demostraron que la matriz polimérica no se ve afectada por la adición del PS, como se observó por análisis de dinámica mecánica, FTIR, SEM y microscopía de fluorescencia. Además, las propiedades fotofísicas y fotodinámicas del PS permanecieron intactas después de ser adsorbido sobre el polímero. El material fotoactivo presentó un buen perfil antimicrobiano frente a diversos patógenos de relevancia clínica tanto en cultivos de células libres como en los primeros estadios de formación de biofilms. De esta manera, se logró demostrar por primera vez la habilidad de superficies de PLA recubiertas con un PS adsorbido sobre la misma con capacidad fotoinactivante, reutilizable y de bajo costo.

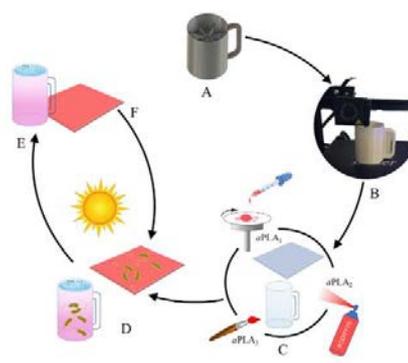


Figura 1. Procesos que involucran la fabricación de superficies antimicrobianas de PLA

**Referencias:** Martínez, S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**. [doi.org/10.1021/acsami.0c21723](https://doi.org/10.1021/acsami.0c21723)



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### LÍQUIDOS IÓNICOS RADIOLUMINISCENTES: MATERIALES DE DISEÑO PARA DETECTAR Y CUANTIFICAR RADIACIÓN IONIZANTE

Rodrigues Darío<sup>1</sup>, Sarmiento Gabriela<sup>1</sup>, Krimer Nicolás<sup>1</sup> y Mirinda Martín<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. General Paz 1499, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina  
mirinda@cnea.gov.ar

#### Introducción

Los líquidos iónicos (Lis) han sido propuestos en la última década como solventes alternativos para la extracción de iones actínidos y para el reprocesamiento de combustibles nucleares gastados,[1] entre otras muchas aplicaciones. La obtención de una respuesta luminosa por parte de los Lis frente al material radiactivo representa un gran desafío, tanto para la cuantificación del rendimiento de dicho reprocesamiento como así también para su utilización en técnicas de centelleo líquido que requieran de solventes alternativos a los comerciales.

#### Resultados

Se obtuvo en el laboratorio un líquido iónico radioluminiscente (RadIL) que presenta dos aniones fluorescentes diferentes (4-toluensulfonato y 8-hidroxipirentrisulfonato) conjuntamente con cationes 1-butil-3-metilimidazolio.[2] El material mostró la emisión de radioluminiscencia cuando fue sometido a la presencia de partículas alfa y beta. Una característica a destacar es que la radioluminiscencia del RadIL muestra una fuerte dependencia con la temperatura. Esta característica representa una clara diferencia con respecto a los cócteles de centelleo comerciales que contienen solventes orgánicos inflamables que impiden su calentamiento. La dependencia de la radioluminiscencia con la temperatura permitió el desacople de las señales de radiación Cherenkov y de radiofluorescencia que emergen de una muestra que contiene dos radionucleidos diferentes. Así, esta característica permite la cuantificación de radiación alfa/beta en muestras que presentan varios radionucleidos, mientras sea posible una previa calibración de la respuesta del material con cada radionucleido por separado que esté presente en la mezcla.

#### Conclusiones

El RadIL presentado en este trabajo constituye el primer precedente de una nueva familia de Lis luminiscentes que aún no ha sido explorada ni desarrollada. El diseño racional de este tipo de materiales abre la posibilidad de cuantificación en tiempo real de los productos de fisión durante el reprocesamiento del combustible nuclear gastado.

#### Referencias

- 1) Sun X. *et al.*, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2100–2128.
- 2) Rodrigues D. *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2020**, 2, 2662–2668.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE MATERIALES NANOPOROSOS DE CARBÓN PARA ADSORCIÓN Y LIBERACIÓN CONTROLADA DE ANTIBIÓTICOS

Montiel-Centeno Kiara<sup>1</sup>, Barrera Deicy<sup>1</sup> y García Villén Fátima<sup>2</sup>, Viseras Iborra César<sup>2</sup> y Sapag Karim<sup>1</sup>.

1. Laboratorio de Sólidos Porosos, Instituto de Física Aplicada CONICET, Universidad Nacional de San Luis, Ejército de los Andes 950. CP: 5700-San Luis, Argentina
2. Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Universidad de Granada, 18071 Granada, España  
kiaramontiel4@gmail.com

Los materiales nanoporosos de carbón (MNC) poseen interesantes propiedades físicas y químicas como alta superficie específica, porosidad altamente ordenada, estabilidad química, biocompatibilidad, superficie fácilmente modificable, entre otras [1]. Dichas propiedades le brindan a estos materiales posibles potencialidades para ser utilizados en aplicaciones biomédicas, como en sistemas de liberación controlada de fármacos (SLC). Los SLC son una nueva alternativa a los sistemas convencionales de liberación de fármacos y permiten minimizar en gran medida los efectos adversos en los pacientes al cambiar la velocidad, el tiempo y el sitio de liberación del fármaco. En los SLC se utiliza un vehículo para incorporar el fármaco que será liberado en forma controlada en un lugar específico del organismo. En este sentido, una posible alternativa se basa en el uso de los MNC como vehículo. Los MNC se obtienen empleando la técnica de nanocasting [2] utilizando una plantilla inorgánica ordenada como molde y una fuente de carbono para guiar la formación de los poros. Por otro lado, los MNC obtenidos pueden ser químicamente modificables con moléculas orgánicas, lo cual es muy interesante para los SLC porque los grupos orgánicos permiten tener una mejor dispersión en disolventes. Además, mejoran la interacción con los fármacos incrementando el tiempo de liberación. En este trabajo se sintetizó el MNC del tipo CMK-8 el cual fue posteriormente fue modificado con grupos amino (CMK-8/NH<sub>2</sub>). Ambos materiales fueron caracterizados por FTIR, SEM, XPS, ATG y ads-des de N<sub>2</sub> a 77 K. Adicionalmente, fueron evaluados en la adsorción y liberación controlada de cefalexina (antibiótico modelo) a pH intestinal. Se encontró que el CMK-8 tuvo mayor capacidad de adsorción que el CMK-8/NH<sub>2</sub>. Por otro lado, ambos materiales presentaron perfiles de liberación controlada durante 24 h. El material CMK-8 alcanzó un porcentaje de liberación mayor (68 %) que el CMK-8/NH<sub>2</sub> (30 %). A partir de los resultados obtenidos se pudo inferir que tanto las propiedades texturales, como las interacciones químicas producidas por los grupos funcionales tienen fuerte influencia para mejorar la capacidad de liberación de cefalexina.

#### Referencias

- 1) Montiel-Centeno, K., Barrera, D., Sapag, K., *Adsorption*, **2019**, 25, 1287-1297
- 2) Xia, Y., Yang, Z., Mokaya, R., *Nanoscale*, **2010**, 2, 639-659.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE ELECTRODOS PARA SUPERCAPACITORES BASADOS EN CARBÓN BIODERIVADO DE HOJAS DE CORONA DE PIÑA ACTIVADO CON LEVADURA

Alviar Suarez Martha I.<sup>1</sup>, Planes Gabriel A.<sup>2</sup>, Baena Moncada Angélica M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú.

<sup>2</sup> Instituto De Investigaciones En Tecnologías Energéticas Y Materiales Avanzados (IITEMA). CONICET-Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nac. 36, Km 601 (X5804BYA), Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

[malviars@uni.pe](mailto:malviars@uni.pe); [abaenam@uni.edu.pe](mailto:abaenam@uni.edu.pe); [gplanes@exa.unrc.edu.ar](mailto:gplanes@exa.unrc.edu.ar)

Los supercapacitores (SCs) son dispositivos de almacenamiento que están en mejora continua respecto a la densidad de energía y densidad de potencia para sustituir o disminuir el uso de baterías de ion litio o baterías de plomo ácido (Han et al., 2019), sin embargo, la síntesis de los materiales carbonosos a partir de biomasa suelen usar agentes oxidantes y ácidos fuertes ( $\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , etc.) (Suárez & Centeno, 2020), ante tal problemática, en este trabajo se emplea levaduras como agente activador de hojas de la corona de piña (HCP), basados en la metodología planteada por Lian et al., en el 2018. La capacitancia específica ( $\text{C}_\text{S}$ ) se calcula a partir de la voltamperometría cíclica (figura 1), siendo para HCP de  $39,32 \text{ F g}^{-1}$ , para la levadura (LV) de  $241,18 \text{ F g}^{-1}$  y de  $314,07 \text{ F g}^{-1}$  para el sistema conformado por piña y levadura (PL), todas las mediciones se realizaron en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Los resultados muestran un incremento de capacitancia específica de las hojas de la corona de piña luego de la activación con levaduras.

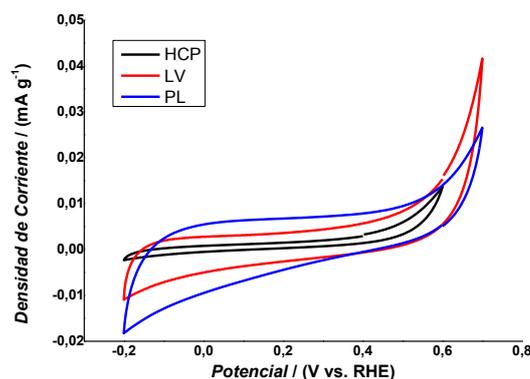


Figura 1. Voltamperometría cíclica de HCP, LV y PL en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $5 \text{ mV s}^{-1}$

#### Referencias

- 1) Han, X., Lu, L., Zheng, Y., Feng, X., Li, Z., Li, J., & Ouyang, M. (2019). *ETransportation*, 1, 100005.
- 2) Lian, Y., Ni, M., Zhou, L., Chen, R., & Yang, W. (2018). *Chemistry – A European Journal*, 24(68), 18068–18074.
- 3) Suárez, L., & Centeno, T. A. (2020). *Journal of Power Sources*, 448, 227413.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NOVEDOSAS VESÍCULAS CATANIONICAS DECORADAS CON ADN COMO NANOTRANSPORTADOR DE DOXORUBICINA

Andrada Heber<sup>1</sup>, Alarcón Liliana P.<sup>2</sup>, Olivera María E.<sup>2</sup>, Falcone R. Darío<sup>1</sup> y Silva Oscar Fernando<sup>3</sup>.

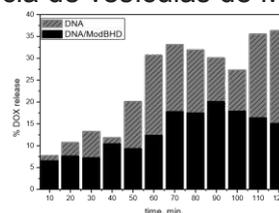
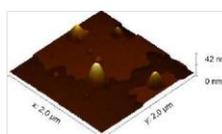
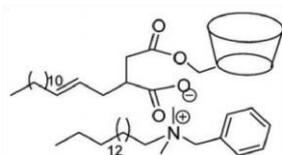
1-Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS). Dpto. de Química. UNRC. Río Cuarto, Argentina.

2-Unidad de Investigación y Desarrollo en Tecnología Farmacéutica (UNITEFA-CONICET). Dpto. de Ciencias Farmacéuticas, FCQ, UNC, Córdoba, Argentina.

3-Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC-CONICET), Dpto. de Química Orgánica, FCQ, UNC, Córdoba, Argentina.

[handrada@exa.unrc.edu.ar](mailto:handrada@exa.unrc.edu.ar)

**Introducción:** La terapia génica es un enfoque prometedor para el tratamiento de trastornos genéticos como el cáncer. En particular, los vectores no virales presentan ventajas como facilidad y variabilidad de preparación y falta de una respuesta inmune específica. Los más populares involucran complejos de ácidos nucleicos con lípidos (lipoplexos). Sin embargo, estos componentes son costosos y química o biológicamente inestables. En este estudio se caracterizaron complejos de ADN de esperma de salmón con vesículas catanionicas de ModCBHD (figura 1). El tamaño, morfología y carga superficial de los complejos se estudió a diferentes proporciones estequiométricas ADN/ModCBHD mediante DLS, AFM, SEM y potencial zeta ( $\zeta$ ). El tipo de conformación adoptada por el ADN cuando interacciona con ModCBHD se midió mediante dicroísmo circular inducido (ICD). Finalmente, ModCBHD se cargó con doxorubicina (DOX) y se evaluó su liberación utilizando celdas de Franz. **Resultados y discusión:** Se obtuvieron vesículas de ModCBHD recubiertas con ADN. El  $\zeta$  mostró que el ADN (cargado negativamente) interacciona electrostáticamente con la carga superficial positiva de las vesículas. El diámetro hidrodinámico de ModCBHD-ADN fue de aproximadamente 200 nm, esto es consistente con lo observado mediante AFM (figura 2). La velocidad de liberación de DOX desde ModCBHD-ADN es más lenta que desde complejos DOX-ADN (figura 3), sugiriendo una conformación relajada del ADN en el primero, que mejora la intercalación de DOX. **Conclusión:** El estudio demostró una estrategia novedosa para cargar y liberar DOX utilizando vesículas para su administración, ya que el proceso de intercalación en el ADN puede controlarse mediante la presencia de vesículas de ModCBHD.



#### Referencias bibliográficas

- 1) Silva, E. F.; Bazoni, R. F.; Ramos, E. B.; Rocha, M. S. *Biopolymers* 2017, 107 (3), 1–9.
- 2) Agudelo, D.; Bourassa, P.; Bérubé, G.; Tajmir-Riahi, H. A. J. *Photochem. Photobiol. B Biol.* 2016, 158, 274–279.
- 3) Silva, O. F.; De Rossi, R. H.; Correa, N. M.; Silber, J. J.; Falcone, R. D. *RSC Adv.* 2018, 8 (23), 12535–12539.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INFLUENCIA DEL POTENCIAL APLICADO EN LA IMPEDANCIA DE FILMS BASADOS EN POLIANILINA Y NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Landa, Romina Ailín<sup>1</sup>, Negri, Ricardo Martín<sup>1</sup> y Antonel, P. Soledad<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

romailanda@gmail.com; rmn@qi.fcen.uba.ar; sole@qi.fcen.uba.ar

**Introducción:** Los composites de nanoestructuras magnéticas y polímeros conductores son muy prometedores para el desarrollo de dispositivos magnéticos con conducción eléctrica, con propiedades controlables a través de procesos electroquímicos en el polímero. En particular, para supercapacitores, según se encuentra reportado [1,2].

**Resultados:** Se prepararon films de polianilina (PANI) y de composites de PANI y distintas cantidades de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , mediante voltamperometría cíclica. Se llevaron a cabo mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) a distintos potenciales aplicados, para así estudiar la impedancia de los distintos estados redox de la PANI. Los diagramas de Nyquist de PANI son típicos de metales recubiertos con films poliméricos. Sin embargo, a  $E = 0$  mV se observan dos semicírculos a altas frecuencias, hecho que puede ser atribuido a la presencia de las dos formas redox de PANI (leucoesmeraldina, LE, – aislante – y esmeraldina, EM, – conductora eléctrica) a ese potencial. Por otro lado, se encontró que los diagramas cambian considerablemente al aumentar  $E$  y que el radio del semicírculo a altas frecuencias (relacionado con la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{TC}$ ) disminuye conforme aumenta el potencial aplicado, de acuerdo con el aumento de la conductividad eléctrica del polímero a medida que aumenta  $E$ . Los diagramas de Nyquist para los composites de PANI- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  son más complejos, hecho que puede atribuirse a un aumento en el número y tipo de interfases cuando las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  están presentes en los films. Los gráficos de  $Z''$  vs.  $Z'$  evolucionan aproximadamente de la misma forma que el de PANI a medida que aumenta  $E$ , y dicha evolución resulta independiente del contenido de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Este resultado sugiere que el estado redox de la PANI, es decir, la conductividad eléctrica del polímero, gobierna el comportamiento observado en las mediciones de EIS de los composites, independientemente del contenido de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . En particular, a  $E = 400$  mV los diagramas de Nyquist son prácticamente idénticos para todos los composites, observación que indica que cuando la PANI está en su estado EM conductor, la presencia de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  no influye en la respuesta de EIS observada.

**Conclusiones:** La impedancia de films de PANI y de PANI- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  depende del potencial aplicado y se ve además influenciada por la presencia de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , sobre todo cuando la PANI se encuentra en su forma LE no conductora.

#### Referencias:

- 1) Radhakrishnan S., Rao C. R. K., Vijayan M. *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, 122, 1510-1518.
- 2) Wu Q., Chen M., Chen K., Wang S., Wang C., Diao G. *Journal of Materials Science*, **2015**, 51, 1572-1580.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### BIOCOMPUESTOS FLEXIBLES DE ALMIDÓN PARA LA PROTECCIÓN DE SUELOS DE USO AGRÍCOLA

Anzorena H. Alejandro<sup>1</sup>, López Olivia V.<sup>2,3</sup> y Ninago Mario D.<sup>1,4</sup>.

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria (FCAI), Universidad Nacional de Cuyo (UNCuyo), Bernardo de Irigoyen 375, San Rafael (5600), Mendoza, Argentina.

<sup>2</sup> Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

<sup>3</sup> Departamento de Química. Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, (8000), Bahía Blanca, Argentina.

<sup>4</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, (C1425FQB), Buenos Aires, Argentina.

[mninago@fcai.uncu.edu.ar](mailto:mninago@fcai.uncu.edu.ar)

#### Introducción

El empleo de películas sintéticas para la protección de suelos de uso agrícola tiene la finalidad de evitar el crecimiento de malezas, disminuir la evaporación del agua de riego, aumenta la producción y evitar el contacto de las hortalizas con el suelo<sup>1</sup>. Sin embargo, esto genera una gran cantidad de residuos y problemas ambientales como consecuencia de los elevados tiempos de compostaje y degradación que poseen los polímeros sintéticos. Sustituir o reemplazar estos materiales por alternativas más ecológicas surge como una alternativa promisorio, especialmente en aplicaciones de corto plazo. En este trabajo se obtuvieron películas flexibles a partir de suspensiones gelatinizadas de almidón al 5% m/v (AM), y reforzadas con 5 % m/m de bentonita como relleno mineral (AM-B). Mediante ensayos de tracción se evaluó el desempeño mecánico de los films, y su potencial uso como película protectora de suelos se estudió a través de ensayos de compostaje y la siembra de semillas de pimienta.

#### Resultados

Las películas compuestas resultaron flexibles y fáciles de manipular. Los ensayos mecánicos de tracción revelaron que los films AM-B presentaron un incremento de 1,4 veces en la máxima fuerza de tracción, así como también 1,8 veces en el valor del módulo elástico. Sin embargo, la flexibilidad final se redujo un 24 % respecto a los films de AM. Los ensayos de compostaje por contacto directo con un sustrato comercial de tierra fértil revelaron que luego de 14 días de ensayo, las películas de AM y AM-B presentaron similares valores de pérdida de masa (~27% y ~30%, respectivamente). A partir de la siembra de semillas de pimienta y el uso de las películas obtenidas como mantos protectores, se encontró que luego de 40 días de cultivo, los plantines protegidos con AM y AM-B presentaron un área foliar de  $12,6 \pm 3,7$  cm<sup>2</sup> y  $11,0 \pm 2,6$  cm<sup>2</sup>, respectivamente. Por lo tanto, la presencia del relleno no alteró de manera significativa el proceso de germinación y crecimiento de la planta.

#### Conclusiones

Se obtuvieron películas de almidón y almidón/bentonita las cuales demostraron tener potencialidad para ser empleadas como mantos protectores de cultivos agrícolas.

#### Referencias

- 1) Sintim H.Y., Flury M. *Environ. Sci. Technol.* **2017**. 51(3), 1068-1069.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Método para caracterizar formación de cáscaras con espesor nanométrico en la síntesis de partículas monodispersas y coloidales núcleo@cáscara

Leonel A. Long<sup>1</sup>, Pablo M. Arnal<sup>1,2</sup>

Dirección postal de los autores

1. Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Camino Centenario y 506, CC 49, B1897ZCA, M. B. Gonnet – La Plata, Argentina
2. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. 47 y 115 (1900) La Plata, Argentina

#### Introducción

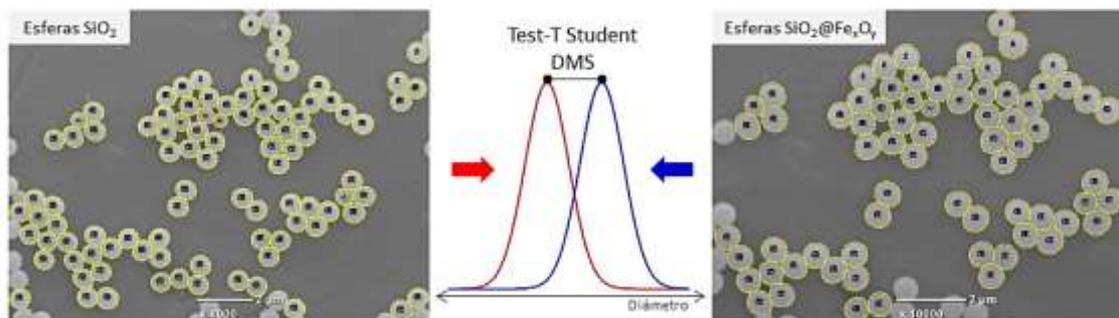
Partículas coloidales ( $d = 100$  a  $1000$  nm), esféricas, y monodispersas de un material cubiertas por una película de otro material con un espesor homogéneo y nanométrico —partículas núcleo@cáscara— han sido objeto de investigación intensiva durante los últimos 20 años.

Un desafío importante que plantea la síntesis de estas partículas núcleo@cáscara es comprobar la formación de la cáscara.

La formación de una cáscara con un espesor nanométrico puede observarse a partir de imágenes de microscopía electrónica de transmisión con alta resolución. Sin embargo, estos microscopios no siempre están disponibles en los laboratorios de síntesis. Sin embargo, estos microscopios no siempre están disponibles en los laboratorios de síntesis.

El objetivo de este trabajo es desarrollar un método que permita estimar mediante el uso de imágenes de microscopía electrónica de barrido —instrumento más accesible— y herramientas estadísticas si la síntesis ensayada dio lugar a la formación de partículas núcleo@cáscara.

#### Resultados



**Figura 1.** Determinación de la diferencia de medias significativa (DMS) de las distribuciones de diámetros de las esferas antes (izq) y después (der) de la formación de la cáscara a través del test-T de Student. Se midieron las esferas de cada distribución utilizando el software ImageJ [1] (esferas con contorno amarillo).

#### Conclusión

Este método permite determinar con criterio estadístico e instrumental más accesible la formación de una cáscara nanométrica sobre esferas monodispersas para formar partículas núcleo@cáscara.

#### Referencias

- 1) "ImageJ." Accessed: Jul. 10, 2017. [Online]. Available: <https://imagej.net/Welcome>.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE IMAZALIL EN ORGANOARCILLAS MONTMORILLONITA ARGENTINA

Arroyo, Julio Cesar<sup>1</sup>, Avila, Graciela Noemí<sup>2</sup>,

[julioarroyo@exa.unsa.edu.ar](mailto:julioarroyo@exa.unsa.edu.ar)<sup>1</sup>, [graciela.avila@exa.unsa.edu.ar](mailto:graciela.avila@exa.unsa.edu.ar)<sup>2</sup>

**Introducción:** La aplicación de biocidas con efecto antibacteriano o antifúngico post cosecha es la forma más usual de disminuir pérdidas, estos pueden aplicarse directamente al producto vegetal o a los materiales de embalaje (1). Este trabajo propone el estudio de la intercalación de imazalil en montmorillonitas argentinas naturales y modificadas como medio de transporte para reducir la dosis de fungicida preservando la actividad del mismo (2). Los materiales obtenidos podrán utilizarse para preparar dispersiones acuosas o en ceras utilizadas para el tratamiento de cítricos.

**Resultados y Conclusiones:** La arcilla de partida, montmorillonita natural, fue purificada y homoionizada. Las organoarcillas sintetizadas con hexadeciltrimetilamonio, fueron resuspendidas en una concentración 0,2 % m/v para estudiar los procesos fisicoquímicos de adsorción del fungicida Imazalil determinando el tiempo de equilibrio y las isotermas de adsorción para cada material. Se pudo observar que el tiempo de equilibrio para la adsorción de Imazalil en los distintos materiales se alcanzó, en la mayoría de los casos, entre 4 y 6 horas y que los materiales que poseen surfactante, adsorben mayor cantidad de fungicida en el equilibrio. La cinética del proceso se ajustó utilizando diferentes modelos matemáticos teóricos, pseudo primer orden y pseudo segundo orden, siendo este último el que mejor ajusta para los sistemas estudiados. Otro modelo utilizado fue el de difusión intraparticular de Weber y Morris, en el que se puede observar dos etapas atribuidas a la adsorción superficial externa y la difusión lenta del adsorbato desde los sitios superficiales hasta los poros internos. Por lo tanto, la concentración de equilibrio alcanzada dependerá más de las atracciones por fuerzas del tipo de Van der Waals entre el adsorbato y adsorbente que de fuerzas electrostáticas.

En las isotermas de adsorción, el parámetro que se varía es la concentración inicial de fungicida manteniendo la temperatura fija. A fin de describir el equilibrio de adsorción fueron ensayados los modelos de Langmuir, Freundlich. Ambos modelos ajustaron relativamente bien a los datos experimentales. Puede observarse que para estos sistemas la cantidad máxima adsorbida de imazalil aumenta considerablemente a medida que aumenta la presencia de surfactante en el material. Lo que nos indica que la presencia y la cantidad de este es fundamental para una mayor adsorción de fungicida.

#### Referencias

- 1) Muñoz, A., López-García, B., Veyrat A., González-Candelas, L. y Marcos, J., *Phytopathol. Mediterr*, **2011**, 50, 392-407.
- 2) Erasmus, A., Lennox, C., Smilanick, J., Lesar, K. y Fourie, P., *Postharvest Biology and Technology*, **2013**, 77, 43-49.

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021

 INCORPORACIÓN DE Ru EN Zr-MCM48: ESTUDIO MORFOLÓGICO Y  
ESTRUCTURAL

 F. Piovano<sup>1</sup>, S. Aspromonte<sup>1\*</sup>, R. Manzorro<sup>2</sup>, S. Trasobares<sup>2</sup> y A. Boix<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> INCAPE-FIQ, CONICET-UNL, Santa Fe, Argentina.

<sup>2</sup> Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, UCA, Cádiz, España.

saspromonte@fiq.unl.edu.ar

**Introducción.** El objetivo de este trabajo es estudiar el agregado de metales como el Ru y Zr sobre un sustrato mesoporoso MCM48. Estos sólidos son empleados en reacciones catalíticas de hidrogenación de azúcares.

La caracterización de las muestras se realizó con un microscopio FEI TITAN Cubed Themis 60-300. El microscopio con corrección de aberraciones cuenta con un detector Super-X-G2, el cual consta de cuatro detectores independientes que permiten maximizar la adquisición de la señal X-EDS, detectando pequeñas cantidades de material según su distribución a escala nanométrica.

**Resultados.** La Fig. 1 ilustra la imagen de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) del sólido RuZr-MCM48 y el mapa de composición de Ru, Zr y Si. La señal HAADF es proporcional al número atómico al cuadrado, por lo que los elementos pesados se reflejan con mayor intensidad, coincidiendo con una mayor concentración de circonio. Se destacan pequeños agregados correlacionados con nanopartículas de Ru. La Fig. 1C muestra dos espectros extraídos de las zonas 1 y 2 de la imagen HAADF. Se observa la señal Si-K y Zr-L, con un agregado de 40 nm de Ru que aparece solo en el espectro 2. Además, se midieron distancias interplanares de 2.9 y 3.1 Å, correspondientes a las fases cúbica/tetraédrica y monoclinica de ZrO<sub>2</sub>, respectivamente.

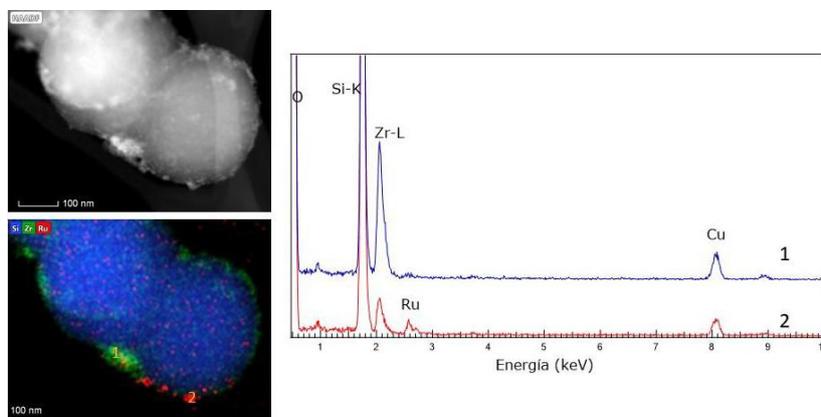


Fig. 1: (A) HAADF y (B) mapa de composición de Ru, Zr y Si (rojo, verde y azul), (C) EDS de las áreas 1 y 2.

**Conclusiones.** La formación de una delgada capa de ZrO<sub>2</sub> sobre la estructura MCM48, permitió conservar las propiedades texturales y además brinda estabilidad al sólido. El Ru se dispersó sobre la superficie ZrO<sub>2</sub> en forma de nanopartículas de 40 nm.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



ASOCIACION ARGENTINA DE INVESTIGACION FISICOQUIMICA

## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIOS TERMODINÁMICOS Y DE EQUILIBRIO DE LA ADSORCIÓN DE o-FENILFENOL EN UNA ORGANOARCILLA

Avila, Graciela Noemí, Arroyo, Julio Cesar<sup>2</sup> y Mariana Cubas de los Ríos<sup>3</sup>.

[julioarroyo@exa.unsa.edu.ar](mailto:julioarroyo@exa.unsa.edu.ar)<sup>1</sup>, [graciela.avila@exa.unsa.edu.ar](mailto:graciela.avila@exa.unsa.edu.ar)<sup>2</sup>,  
[mcubas10@gmail.com](mailto:mcubas10@gmail.com)

#### Introducción.

Se llevaron a cabo estudios de capacidad de adsorción de *o-fenilfenol* (OPP), en *organoarcillas* elaboradas a partir de una arcilla bentonita Argentina intercaladas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br). El fungicida mencionado, es empleado en la industria de producción de cítricos para combatir el moho verde azulado causado por el *Penicillium Digitatum*, principal responsable de la pérdida de fruta cosechada.

#### Resultados y Conclusiones.

Se lograron sintetizar dos organoarcillas intercalando la arcilla bentonítica homoionizada al 50 % y 100 % de su Capacidad de Intercambio Catiónico con HDTMA-Br. Se determinó en procesos batch los tiempos de equilibrio y las isotermas de adsorción para el material homoionizado y las organoarcillas. Se estudió la cinética de adsorción de *o-fenilfenol* (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O), en los distintos materiales teniendo en cuenta factores como pH y temperatura. Los parámetros cinéticos se obtuvieron a partir de ajustar los datos experimentales obtenidos a los modelos de *pseudo primer orden* y de *pseudo segundo orden*, siendo este último el de mejor ajuste. La etapa limitante de la velocidad de reacción involucra la adsorción química, donde la remoción del fungicida de la solución se debe casi exclusivamente a las interacciones fisicoquímicas entre el mismo y el adsorbente a través del intercambio iónico o uniones covalentes. A partir de las isotermas de adsorción se pudo observar que las organoarcillas presentan una mayor afinidad por el *o-fenilfenol* en comparación con la arcilla de partida homoionizada y comparando entre las organoarcillas sintetizadas, la de mayor carga de surfactante es la que presenta mayor adsorción de biocida, siendo este componente significativo en la composición del material. Así los ensayos de *tiempo de equilibrio* e *isotermas de adsorción* permitieron demostrar que las organoarcillas sintetizadas presentan una capacidad de adsorción del fungicida superior a la arcilla bentonítica homoionizada tal como se esperaba.

#### Referencias

- 1) Seki, Y., Ide, Y., Okada, T. y Ogawa, M., *App. Clay Sci.*, **2015**, 109-110, 64-67.
- 2) Naranjo, P., Sham, E., Rodríguez Castellón, E., Torres Sánchez, R. y Farfán, Torres, E., *Clays and Clay Minerals*, **2013**, 98(2) 98-106.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS Cu<sup>2+</sup>-MONTMORILLONITA CON POSIBLES APLICACIONES AGRÍCOLAS

Avila, Graciela Noemí<sup>1</sup>, Arroyo, Julio Cesar<sup>2</sup> y Burgos, Mauro Exequiel<sup>3</sup>

[graciela.avila@exa.unsa.edu.ar](mailto:graciela.avila@exa.unsa.edu.ar)<sup>1</sup>, [julioarroyo@exa.unsa.edu.ar](mailto:julioarroyo@exa.unsa.edu.ar)<sup>2</sup>,  
[mauroexe.burgos@gmail.com](mailto:mauroexe.burgos@gmail.com)<sup>3</sup>

**Introducción:** Las nuevas plantaciones de citrus deben en lo posible estar libres de enfermedades provocadas por plagas. Los materiales inorgánicos antimicrobianos están constituidos por iones de metales pesados con acción biocida, como plata, zinc y cobre [1-2]. Se propone estudiar las características fisicoquímicas de un material Cu<sup>2+</sup>-montmorillonita partiendo de una arcilla bentonítica procedente de la Patagonia Argentina (Río Negro).

#### Resultados y Conclusiones

Se utilizó una arcilla montmorillonita con una capacidad de intercambio catiónico de 98 meq/100g. Para la caracterización del material se emplearon: Termogravimetría, Análisis Térmico Diferencial, Sortimetría de gases y Análisis por difracción de Rayos X. Los parámetros cinéticos de la adsorción de Cu<sup>2+</sup> en montmorillonita se obtuvieron a partir del ajuste de datos obtenidos a los modelos de *pseudo primer orden* y *pseudo segundo orden*, siendo este último el que mejor ajusta, alcanzándose el tiempo de equilibrio a las 4 horas. Los valores de Q (meq/100g arcilla) obtenidos, se encuentran en un rango de 65 a 85 /100 g arcilla, lo que corresponde con el rango específico de montmorillonitas de tipo cálcicas, que por lo común de su composición se deduce que son éstos los metales libres interlaminares intercambiables durante el proceso de adsorción. Se observa de acuerdo a los datos experimentales que la bentonita presenta un buen ajuste al modelo de Langmuir con un coeficiente de correlación de Pearson de **0,9876**.

**Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial:** En el termograma se observa una pérdida progresiva de masa hasta que culmina la experiencia alcanzados los 1000 °C. Esta pérdida corresponde en la primera parte a la pérdida de moléculas de agua adsorbidas en la superficie seguido por la etapa de deshidroxilación. En el Análisis térmico diferencial se distingue un pico exotérmico alrededor de los 100 °C correspondiente a la pérdida de agua fisisorbida.

**Sortimetría de gases:** Se encontró que el área específica BET fue de 67 m<sup>2</sup>/g para el material estudiado. Y que el volumen de poro determinado es de 0,78 cm<sup>3</sup>/g lo que indica que se trata de un material mesoporoso.

**Análisis por difracción de Rayos X:** Con esta experiencia se pudo determinar mediante el pico de reflexión, d<sub>001</sub>, que la distancia interlaminares es de 12,27 Å,

#### Referencias

- 1) Zhou, Y., Xia, M., Ye, Y., C. Hu, C., *Appl. Clay Sci.*, **2004**, 27, 215–218  
Antimicrobial ability of Cu<sup>2+</sup>-montmorillonite.
- 2) Carson, K., Bartlett, J., Tan, T., Riley, T.V., *Antimicrob. Agents Chemother.* **2007**, 51, 4505–4507.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA YERBA MATE

Bottero Gianina<sup>1,2</sup>, Baldor Sofía<sup>1,2,3</sup>, Venica Daniela del Rosario<sup>1,2,3</sup>, Cosgaya Ana<sup>4</sup>,  
López Débora Natalia<sup>1,2,3</sup>, Galante Micaela<sup>1,2,3</sup>, Pedrido María Laura<sup>1</sup>, Spelzini Darío<sup>1,2,3</sup>  
y Boeris Valeria<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>UCA. Facultad de Química e Ingeniería del Rosario. <sup>2</sup>UNR. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. <sup>3</sup>CONICET. <sup>4</sup>UNR. Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura. [sofiabaldor@gmail.com](mailto:sofiabaldor@gmail.com)

**Introducción:** La yerba mate (YM), como otros materiales granulares, consiste en un gran número de partículas macroscópicas inmersas en el seno de un fluido intersticial, el aire, y posee comportamiento viscoelástico. El objetivo de este trabajo fue estudiar las propiedades mecánicas de muestras de YM y evaluar si existe alguna correlación con las propiedades fisicoquímicas.

**Metodología:** Se evaluaron tres paquetes de cada una de 6 marcas comerciales de YM, sobre cada muestra se realizaron dos tipos de ensayos: 1) compresión uniaxial simple y 2) compresión y relajación. Para el primer ensayo se colocaron 15 g de YM en un contenedor cilíndrico de 5 cm de diámetro hasta una altura total de 4 cm. Se realizó la compresión usando una sonda de acero de 4,5 cm de diámetro y al alcanzar el porcentaje de compresión ensayado (entre 5 y 15%), la sonda se retiró, determinándose la fuerza como una función de la posición. Se calculó el trabajo (W) necesario para la compresión y el porcentaje recuperado durante la expansión. En el segundo ensayo se armaron nuevamente los sistemas, se comprimió 5 mm la YM y se relajó durante 35 s. Se calcularon los valores de compresibilidad ( $\partial \ln \delta / \partial \ln \sigma$ ) y de porcentaje de tensión remanente ( $\sigma_{\infty} / \sigma_{\max} \cdot 100$ ) siendo  $\delta$  la densidad aparente de la YM,  $\sigma$  la presión aplicada,  $\sigma_{\infty}$  el valor asintótico de  $\sigma$  y  $\sigma_{\max}$  la máxima  $\sigma$ .

**Resultados y Conclusiones:** Se encontró que el W recuperado representó el  $53 \pm 3$  % del realizado, independientemente del porcentaje de compresión ensayado y de la marca de YM analizada, en concordancia con lo obtenido para otros productos particulados secos de diferente tamaño, como azúcar, arena o granos de café. La compresibilidad promedio de la YM fue  $0,039 \pm 0,006$  y se encontró una moderada correlación positiva con el contenido de humedad, debido al efecto plastificante del agua ( $p = 0,498$ ;  $p = 0,035$ ). Por otra parte, el porcentaje de tensión remanente, relacionado con la proporción de comportamiento sólido del material, presentó diferencias entre marcas ( $p = 0,002$ ). Este parámetro varió en el rango entre 78 y 84 % y se correlacionó positivamente con la cantidad de polvo de la YM ( $p = 0,517$ ;  $p = 0,028$ ) y negativamente con la capacidad de retención de agua de la misma ( $p = -0,653$ ;  $p = 0,003$ ). Los resultados indican que el bajo contenido de humedad de estos materiales permite que se recupere una elevada proporción de W luego de la compresión; además la YM en reposo se comporta mayormente como sólido y la compresión no produce una aglomeración irreversible de las partículas.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACION DEL PROCESO DE SORCIÓN DE ARSENICO EN AGUA REAL CON SORBENTE HIBRIDO: QUITOSANO-NANOAGREGADOS DE HIERRO

Batistelli Mariana<sup>1</sup>, Mangiameli Florencia, Bellú Sebastián Eduardo<sup>1</sup> y González Juan Carlos<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>IQUIR-CONICET, Área Química General e Inorgánica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, Rosario, Argentina  
batistelli@iquir-conicet.gov.ar

**Introducción** El arsénico en agua es un grave problema a nivel mundial. Se estima que el número total de personas expuestas supera los 226 millones<sup>1</sup>. En la actualidad la biosorción utilizando sorbentes con partículas de hierro es una de las tecnologías más prometedoras para eliminarlo de aguas contaminadas de naturaleza ecológica, no agresiva, rápida y eficaz<sup>2</sup>. En este trabajo se caracterizó el proceso de sorción de As(V), presente en aguas subterráneas salinas de la localidad de Piamonte (Sta Fe), utilizando un sorbente híbrido (de bajo impacto ambiental) compuesto por quitosano y nanoagregados de hierro. Se realizó el estudio cinético y termodinámico a las siguientes temperaturas: 293, 309 y 318 K. Para complementar el trabajo de caracterización se realizaron medidas de fisisorción de nitrógeno y análisis termogravimétricos del sorbente sin y en presencia de As(V).

**Resultados y Conclusiones** La cinética de sorción es rápida ya que a los 5 min de transcurrida la reacción se consume el 80% de la [As(V)] inicial. La interacción soluto solvente es de tipo química porque ajusta al modelo cinético de pseudo segundo orden. Los datos experimentales de las isotermas fueron ajustados correctamente con el modelo de Langmuir dando cuenta de una sorción en monocapa. Teniendo en cuenta valores de los parámetros termodinámicos calculados:  $\Delta H^{\circ}_{\text{abs}} = -6,4$  Kcal/mol,  $\Delta S^{\circ}_{\text{abs}} = -2,09$  cal/molK y  $\Delta G^{\circ}(293\text{K}) = -5,12$  Kcal/mol,  $\Delta G^{\circ}(309\text{K}) = -5,17$  Kcal/mol y  $\Delta G^{\circ}(318\text{K}) = -5,01$  Kcal/mol se trata de un proceso exotérmico, ordenado y espontáneo, entálpicamente conducido. El termoanálisis evidencia que los nanoagregados de hierro y el As(V) sorbido le confieren al sorbente híbrido estabilidad térmica. La sorción de As(V) se produce a nivel superficial debido a que el sorbente no posee poros en su estructura: como lo demuestra las características de la isoterma de fisisorción de nitrógeno.

#### Referencias

- 1) Litter, M. I. *Sci total environ, Holanda*, **2019**, 676, 756–766.
- 2) Gutierrez, A.M. *Environ Health, USA*, **2018**, 32, 111-117.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACION DE MATERIALES HIBRIDOS (ARCILLA-UNDARIA PINNATIFIDA) OBTENIDOS POR DOS METODOS DE CALENTAMIENTO

Blasetti Hebe, Katusich Ofelia, Ríos Stella Maris  
Dpto. de Química, FCNyCS-Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco,  
Comodoro Rivadavia (9000) Chubut, Argentina  
[hebeira@gmail.com](mailto:hebeira@gmail.com)

#### Introducción

La utilización de materiales híbridos naturales preparados según los principios de la denominada Química Verde han cobrado importancia en el campo ambiental debido a que no resultan peligrosos y el acceso a los materiales de partida es sencillo y reducido en costos.<sup>1</sup> En el presente trabajo se muestra la caracterización por FTIR y DRX de dos materiales híbridos preparados con arcilla (ARC) del tipo montmorillonita y alga *Undaria pinnatifida* (UND), obtenidos por calentamiento en estufa (ARCUND E) y en horno de microondas (ARCUND MO).

#### Resultados

La comparación de los difractogramas pone de manifiesto diferencias apreciables entre los materiales de partida y los materiales híbridos, en los cuales se observa un aumento del espaciado interlamilar  $d_{001}$  de 14 a 18 Å., en concordancia con resultados reportados por otros autores.<sup>2</sup> En el análisis de FTIR de los materiales híbridos se observa que ambos espectros presentan bandas características tanto de la arcilla como del alga. Es notable el incremento de la intensidad y desplazamiento de las señales entre 4000 - 3700  $\text{cm}^{-1}$ . La disminución del estiramiento Si-O de la capa tetraédrica de ARC (451  $\text{cm}^{-1}$ ) y leve corrimiento en los híbridos (440  $\text{cm}^{-1}$  para ARCUND MO y 436  $\text{cm}^{-1}$  para ARCUND E) de acuerdo a la bibliografía consultada.<sup>3,4</sup>

#### Conclusiones

El aumento del espaciado interlamilar observado en los difractogramas DRX de los materiales híbridos, sería compatible con la intercalación de biomasa de alga en el espaciado interlamilar de ARC. Los corrimientos o variaciones en las señales de los espectros FTIR, indicarían la incorporación de agua en la estructura de los híbridos durante su preparación, además de la intercalación de componentes del alga en el espaciado interlamilar de ARC. La preparación de materiales híbridos utilizando microondas presenta un ahorro energético por la reducción del tiempo del proceso de hasta un 80%.

#### Referencias

- 1) Vianna, M.M.G., Franco, J.H.R., Pinto, C.A., Valenzuela Díaz, F.R. & Büchler, P.M. *Braz. J. Chem. Eng.*, **2004**, 21(2), 239-245.
- 2) Dimonie, D., Constantin, R., Vasilievici, G., Popescu, M.C. & Garea, S., **2008**. *J. of Nanomat.*, 1, 1-7.
- 3) Díaz, A.C., Espino, M.L., Arzoz, N. S., Velurtas, S. M., Ponce, N. M. A., Stortz, C. A. & Fenucci, J. L., *Lat. Am. J. Aquat. Res.*, **2017**, 45(1): 104-112
- 4) Darder, M., Aranda, P., & Ruiz-Hitzky, E. *An. RSEQ*, **2007**, 1, 21-29.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### JERARQUIZACIÓN POSTSÍNTESIS DE ZEOLITA ZSM-11

Bonetto Luciana<sup>1</sup> y Saux Clara<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) CONICET-Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq Cruz Roja Argentina (5016) Córdoba

[lbnetto@frc.edu.ar](mailto:lbnetto@frc.edu.ar)

#### Introducción

Las zeolitas ZSM-11 son aluminosilicatos cristalinos microporosos ( $d_{\text{poro}} < 2$  nm) ampliamente aplicados como catalizadores heterogéneos en procesos industriales debido a sus excelentes propiedades (gran área superficial, fuerte acidez, selectividad de forma y alta estabilidad térmica). Sin embargo, presentan limitaciones difusionales para moléculas voluminosas. Por este motivo, se han reportado diferentes estrategias para generar porosidad secundaria en la matriz microporosa de las zeolitas. En este trabajo, se presenta la preparación de zeolitas ZSM-11 jerarquizadas mediante tratamiento alcalino post síntesis empleando diferentes bases (KOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

#### Resultados y Conclusiones

El tratamiento alcalino consistió en poner en contacto 30 ml de solución de las diferentes bases (0.3 M) por gramo de zeolita mediante agitación constante a 65° C durante 30 min. El proceso se detuvo colocando el beacker en un baño de agua fría. Luego, el producto resultante se recuperó por filtración y se dejó secar en estufa a 120° C durante 24 h. Los materiales jerarquizados fueron caracterizados por Rayos X e Isotermas de Adsorción y Desorción de  $\text{N}_2$ . Como se observa en la figura 1 A, las zeolitas jerarquizadas poseen la estructura cristalina propia de las zeolitas ZSM-11.

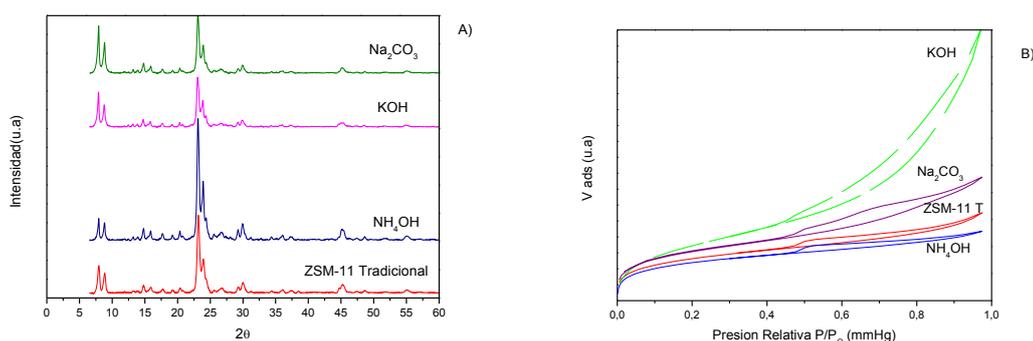


Figura 1. A) Patrones de difracción de las muestras jerarquizadas. B) Isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$ .

Por su parte, en la figura 1 B se corrobora la presencia de isotermas combinadas del tipo I y IV con variación en el loop de histéresis, en función de la base empleada, a excepción del material tratado con la solución alcalina 0.3 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , el cual exhibe una isoterma tipo I característica de los materiales con estructura microporosa. Cabe destacar que, la muestra tratada con KOH presentó las mejores propiedades texturales ( $V_{\text{MESO}} = 0.31$  cm<sup>3</sup>/g;  $S_{\text{BET}} = 367.82$  m<sup>2</sup>/g;  $V_{\text{MICRO}} = 0.11$  cm<sup>3</sup>/g) en comparación con los otros materiales.

De este modo, los resultados obtenidos de las distintas caracterizaciones realizadas a los materiales confirmaron la creación de porosidad adicional en las zeolitas ZSM-11.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS HÍBRIDAS pH RESPONSIVAS: ESTUDIOS DE LA CINÉTICA DE HINCHAMIENTO

Borgeaud Mariana<sup>1</sup>, Belluzo Soledad<sup>1</sup> y Oberti Tamara<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Fac. de Ciencias Exactas, UNLP - CONICET, La Plata, Argentina.  
maru.borgeaud@gmail.com; solebelluzo@inifta.unlp.edu.ar; [toberti@inifta.unlp.edu.ar](mailto:toberti@inifta.unlp.edu.ar)

Los materiales denominados inteligentes poseen la capacidad de responder (hincharse, encogerse, unirse o degradarse) a algún estímulo (pH, fuerza iónica, temperatura, etc), por lo cual se emplean en nanomedicina, liberación de drogas o aplicaciones ambientales.

En el presente trabajo se diseñaron membranas a partir del entrecruzamiento físico de un copolímero sintético, un polímero natural (Quitosano) y ácido succínico como entrecruzante, denominadas I y II con relación 212 y 211, respectivamente. Para ello, el copolímero se sintetizó a partir de fumarato de diisopropilo (FIP), benzoato de vinilo (BzV) y metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA), siendo este último quien confiere la propiedad pH responsiva al material. Las membranas se obtuvieron por el método de casting (evaporación del solvente), variando la composición de los componentes para analizar dicho efecto sobre la respuesta de hinchamiento (swelling). Tanto el copolímero como las matrices obtenidas fueron caracterizadas fisicoquímicamente mediante diversas técnicas. En esta oportunidad, se muestran los resultados del comportamiento de hinchamiento a 37°C y pH 7,4 de las membranas I y II (211) (Fig. 1).

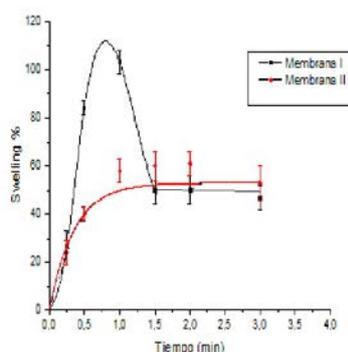


Figura 1: Comportamiento de hinchamiento de las distintas membranas a pH = 7.4

Se observó que la membrana I presentó el efecto denominado “overshooting” [1], mientras que el material denominado II no presentó dicho comportamiento, lo cual indica que el *swelling* del material está gobernado por el contenido del entrecruzante. Al ensayar el hinchamiento de la membrana I a pH 8,0, ésta no mostró “overshooting” debido a que el pH del ensayo es mayor al pKa del DMAEMA con lo cual los grupos –NH<sub>2</sub> no pueden interactuar con el agente entrecruzante.

1) Díaz-Peña, E., *Macromolecules*, **2003**, 36, 2475–2483. (2003).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### OBTENCIÓN DE ÉSTERES LEVLÚNICOS CON CATALIZADORES MOFs UiO-66

Bravo Fuchineco Daiana A.<sup>1</sup>, Heredia Angélica C.<sup>1</sup>, Rodríguez Castellón Enrique<sup>2</sup>, Crivello Mónica E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) / CONICET / UTN-FRC, Córdoba, Argentina. <sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía / UMA, Málaga, España. \*E-mail: dbravo@frc.utn.edu.ar

#### Introducción

El ácido levulínico ha demostrado un gran potencial para producir biocombustibles y aditivos de alta calidad, como los ésteres levulínicos [1]. En este trabajo se plantea la síntesis del MOF UiO-66 para ser utilizado como catalizador heterogéneo en la reacción de esterificación. Los materiales fueron sintetizados por el método solvotermal [2] a 120 °C durante 24 h. Se disolvió ZrCl<sub>4</sub> en DMF mediante agitación ultrasónica a 60 °C. Se incorporó luego ácido tereftálico (BDC) o ácido aminotereftálico (BDC-NH<sub>2</sub>). Los MOFs se evaluaron en la reacción de esterificación del ácido levulínico con metanol y butanol en un reactor batch de vidrio con agitación magnética, acoplado a un condensador de reflujo. Se tomaron muestras durante 5h y se analizaron por cromatografía gaseosa.

#### Resultados y Conclusiones

Las propiedades fisicoquímicas fueron evaluadas por DRX donde se determinaron 2 picos característicos a 7,4° y 8,5°. En FTIR, se destacan las bandas características a los 3451 y 3342 cm<sup>-1</sup> (N-H), 1257 cm<sup>-1</sup> (C-N), 1580 y 1433 cm<sup>-1</sup> (grupo COO<sup>-</sup>) y una más pequeña a los 1505 cm<sup>-1</sup> (C=C del anillo bencénico) y 551 y 486 cm<sup>-1</sup> (Zr-O). Por SEM se muestra que los materiales solidifican como nanocristales simétricos de forma octaédrica y por mapeo EDS que hay una distribución homogénea de Zr, O, C y N en todo el material. Por BET se clasificó en isothermas de Tipo Ib y por tamaño de poro en materiales microporosos. Con el cambio de ligante BDC por BDC-NH<sub>2</sub>, se observa una disminución del área superficial, efecto que se debe al impedimento estérico del grupo amino. La acidez fue determinada por FTIR con CO como molécula sonda. El material con BDC-NH<sub>2</sub> presenta la mayor actividad catalítica. Esto puede ser atribuido a la acidez de Brønsted y contenido de Zr, como sitios activos para catalizar la reacción. Con respecto a los alcoholes, cuanto más grande la molécula menor la conversión al éster, lo que se asigna al impedimento para ingresar dentro del poro del catalizador.

Catalizador	BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	% Área (50°C)		% Área (100°C)		Levulinato de metilo 65°C	Levulinato de butilo 100°C
		Sitios débiles		Sitios medios			
		Lewis	Brønsted	Lewis	Brønsted	% Conversión	% Conversión
M <sub>100</sub> UT	650,45	58,39	41,61	54,23	45,77	36,51	29,71
M <sub>100</sub> NH <sub>2</sub> UT	260,71	47,47	52,53	46,89	53,11	63,57	38,73

#### Referencias

- [1] Yu Z., Lu X., Xiong J., Ji N. *Chem.Sus.Chem*, **2019**, 12, 3915–3930.  
 [2] Cirujano F.G., Corma A., Llabrés I Xamena F.X. *Catal. Today*, **2015**, 257, 213–220.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### FOTOPOLIMERIZACIÓN APLICADA AL DISEÑO DE PARCHES DERMATOLÓGICOS

Cagnetta Gonzalo<sup>1</sup>, Gallastegui Antonela<sup>2</sup>, Martucci Josefa<sup>3</sup>, Ibarra Luis<sup>1</sup>, Martínez Sol<sup>1</sup>,  
Palacios Rodrigo<sup>1</sup>, Chesta Carlos<sup>1</sup> y Gomez Lorena<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA), Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC)<sup>1</sup> y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET), Campus Universitario, (5800) Río Cuarto, Argentina.

<sup>2</sup>POLYMAT, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 20018 San Sebastián, España.

<sup>3</sup>Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET), Av. Cristóbal Colón 10850, B7606WV, Mar del Plata, Argentina.

\*Email: [mlgomez@exa.unrc.edu.ar](mailto:mlgomez@exa.unrc.edu.ar)

### INTRODUCCION

Un apósito ideal para el tratamiento de heridas debe poseer las siguientes características: proteger la herida del exterior, mantener la zona afectada hidratada [1,2], ser biocompatible y poseer propiedades mecánicas de elasticidad y adhesividad adecuadas de forma tal que permitan la movilidad [3]. Así, uno de los materiales más versátiles es el uso de apósitos basados en hidrogeles [4,5]. En este trabajo se emplea la técnica de fotopolimerización con el objetivo de sintetizar parches dermatológicos basados en hidrogeles con propiedades mejoradas que favorezcan la cicatrización y desinfección de heridas.

### RESULTADOS

Se sintetizaron tres formulaciones de parches basados en hidrogeles conteniendo METAC ([Cloruro de metacriloiloxi] etil trimetilamonio) y NIPAM (N-Isopropil acrilamida) en distintas proporciones. Se empleó un silsesquioxano (SSO-1) como agente de entrecruzamiento y nanopartículas de poli (9,9 - dioctilfluoreno - alt - benzotiadiazol) (F8BT) como macrofotoiniciador [6].

Los materiales fueron caracterizados mediante ensayos de hinchamiento, DSC, FTIR, TGA, propiedades mecánicas de tracción y adhesivas, etc. Mientras que las propiedades biológicas se evaluaron *in vitro* mediante ensayos de hemólisis, cinética de viabilidad celular, inhibición bacteriana y reusabilidad.

Los resultados obtenidos mostraron que los materiales desarrollados presentan gran capacidad de absorción, propiedades mecánicas de elasticidad y adhesividad adecuadas a un apósito y no presentan propiedades hemolíticas.

Los ensayos microbiológicos demostraron la capacidad bactericida de los parches desarrollados, manteniendo su actividad luego de tres ciclos consecutivos al testearlos en caldo, lo que pone de manifiesto las propiedades bactericidas, auto-esterilizantes y reutilizables de los materiales obtenidos.

### CONCLUSIÓN

La técnica de fotopolimerización resultó altamente eficiente para el desarrollo de hidrogeles. Las propiedades de los materiales desarrollados sugieren que los mismos podrían utilizarse exitosamente para la fabricación de parches con aplicación en biomedicina, principalmente en el curado y desinfección de heridas. Cabe mencionar además, que las propiedades de reusabilidad representan una importante ventaja de comercialización.

### REFERENCIAS

- 1) Zeng, D. Shen, S. and Fan, D. (2020) Chin. J. Chem. Eng (In Press).
- 2) Yari, A. Yeganeh, H. Bakhshi, H. (2012) J Mater Sci Mater Med, 23:2187.
- 3) Zhang, P. (2020) Biomacromolecules, 21, 10, 3966–3983
- 4) Boateng, S. (2008) J. Pharm Sci, 97:2892.
- 5) Caló, E. Khutoryanskiy, V. (2015) Eur Polym J, 65: 252.
- 6) Gallastegui, A. (2020) Macromol. Rapid Commun. 1900601.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### IMPACTO DE LAS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES DEL SUSTRATO EN LA ADHESIÓN CELULAR SOBRE TITANIO NANOESTRUCTURADO

Cajiao Checchin, V. C.<sup>1</sup>, Grillo C.A. <sup>1</sup>, Prieto E. <sup>1</sup>, Fernández Lorenzo de Mele M. A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INIFTA Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (UNLP, CCT-CONICET La Plata)

\* [valentinachiara@inifta.unlp.edu.ar](mailto:valentinachiara@inifta.unlp.edu.ar) ; [valen.svp@gmail.com](mailto:valen.svp@gmail.com)

El Titanio (Ti) y sus aleaciones son ampliamente utilizados en la industria biomédica por su inherente biocompatibilidad. Se han desarrollado distintos tratamientos con el fin de mejorar la osteointegración. Sin embargo, dado que la interacción células/material depende de las propiedades superficiales del sustrato, es necesario abordar una detallada caracterización físicoquímica de la superficie a fin de poder relacionarla con el comportamiento biológico. El objetivo de este trabajo fue estudiar la correlación entre rugosidad e hidrofiliicidad de superficies nanoestructuradas de Ti y su relación con la adhesión celular. Se realizaron anodizados de Ti comercialmente puro a distintos potenciales (5, 7, 10 y 15V) en un electrolito conteniendo HF/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, generando diferentes tamaños de nanotubos de dióxido de Ti (TiNT).

La observación de las superficies por AFM mostró una marcada dependencia de la formación de nanotubos con el voltaje. Dichas muestras se analizaron con el software Nanoscope Analysis 1.5 y se obtuvieron parámetros de rugosidad (R<sub>q</sub>, R<sub>a</sub> y %Diferencia de Área Superficial) de cada condición que permitieron caracterizar la superficie topográficamente observándose una tendencia de nanoestructuras más ordenadas a potenciales intermedios.

Por otra parte, se realizaron ensayos preliminares por duplicado del ángulo de contacto entre una gota de agua ultrapura (1μl) y las superficies a analizar. El control de Ti pulido a espejo (Ti-c) mostró un ángulo de contacto de 69,65° y las condiciones de TiNT-5, 10, y 15V revelaron valores alrededor de los 37° aproximadamente. A diferencia de ellas, la condición de TiNT-7V presentó un valor mucho menor (19,7°) siendo por lo tanto la condición de mayor hidrofiliicidad.

Los ensayos de adhesión de células preosteoblásticas MC3T3-E1, también mostraron diferencias de comportamiento entre las muestras al analizar los % Área Cubierta (%AC) por dichas células respecto de Ti-c. Los %AC de TiNT-5, 10 y 15V fueron estadísticamente inferiores respecto al control (p<0,01), mientras que la condición de TiNT-7V fue la que obtuvo un %AC similar al Ti-c.

A partir de los ensayos realizados se podría concluir que existiría cierta tendencia de mayor adhesión en la superficie de mayor ordenamiento en la nanoescala caracterizada también por una mayor hidrofiliicidad. Estos resultados muestran que un análisis detallado de la topografía superficial es importante a la hora de predecir el comportamiento celular en superficies con interés biomédico.

#### Referencias

- 1) Oliveira, S. M., J Adhes Sci Technol, **2012**, 28(8-9), 843–863.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DEL EFECTO FORMADOR MIXTO EN MATRICES VITREAS A BASE DE $B_2O_3/SeO_2$ , PARA DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS

Cardillo Evangelina<sup>1</sup>, Frechero Marisa<sup>2</sup>

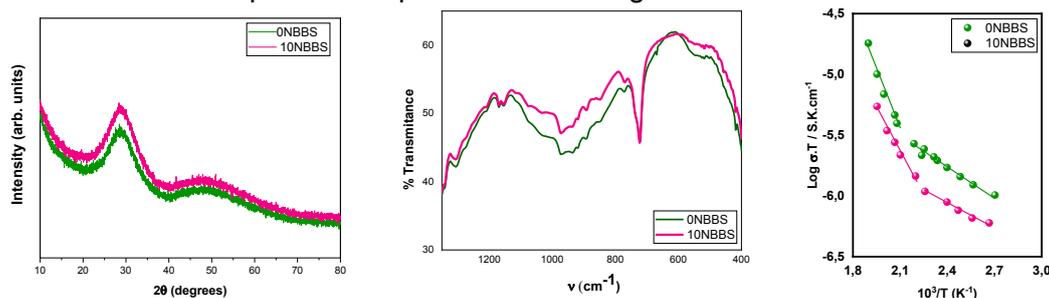
<sup>1</sup> INQUISUR – Dpto. de Química – Universidad Nacional del Sur – CIC Pcia. Bs. As. –

<sup>2</sup> INQUISUR – Dpto. de Química – Universidad Nacional del Sur – CONICET –  
Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca, Argentina

[evangelina.cardillo@uns.edu.ar](mailto:evangelina.cardillo@uns.edu.ar), [frechero@uns.edu.ar](mailto:frechero@uns.edu.ar)

**Introducción:** Si bien existen gran variedad de estudios referidos a la caracterización de diversas matrices vítreas y sus posibles aplicaciones, la investigación del “Efecto Formador Mixto” en vidrios dopados con  $Dy^{3+}$  es limitada. La variación de la concentración de óxidos formadores en matrices vítreas mixtas influye profundamente en sus propiedades macroscópicas. En el presente trabajo se pretende investigar el efecto de la incorporación de  $SeO_2$  en vidrios de borato para luego ser dopados con iones de tierras raras con el fin de mejorar las propiedades estructurales, térmicas y ópticas de la matriz.

**Resultados:** La síntesis de los materiales vítreos se realiza mediante el método del quenching. Tanto la Difracción de Rayos X (XRD) como la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) nos permiten asegurar la naturaleza estructural de los sólidos obtenidos. Las características estructurales se estudian mediante Espectroscopia FTIR, Espectroscopia UV-Vis y medidas de densidad por el método del desplazamiento. La Espectroscopia de Impedancia es la herramienta fundamental para tener acceso a la información microscópica de los portadores de carga en estos materiales.



**Conclusiones:** Los espectros FTIR muestran que la incorporación de  $SeO_2$  en la matriz resulta en la depolimerización de la matriz de borato. El sistema muestra un incremento en la conductividad de acuerdo a lo esperado por el Efecto Formador Mixto.

#### Referencias

- 1) Lee, C.H., *Solid State Ionics*, **2002**, 149, 59-65.
- 2) ElBatal, F.H., et al, *Journal of Molecular Structure*, **2011**, 986, 22-29



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Obtención de tela de carbono proveniente de tela de algodón reciclado para su empleo como electrodo en supercapacitores

Anthony Cornejo<sup>1</sup>, Angélica María Baena M.<sup>1</sup> y Gabriel Planes<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Tupac Amaru 210, Rimac, Lima, Perú.

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nac. 36, Km 601 (X5804BYA), Río Cuarto, Córdoba, Argentina

[a.cornejo@uni.pe](mailto:a.cornejo@uni.pe), [abaenam@uni.edu.pe](mailto:abaenam@uni.edu.pe), [gplanes@exa.unrc.edu.ar](mailto:gplanes@exa.unrc.edu.ar)

Los desechos que genera la industria textil se ha vuelto un preocupante problema ambiental. El reusó de las prendas de algodón transformando en otros productos, disminuye el impacto en el ambiente, sin embargo, las telas de algodón muy degradadas difícilmente encuentran una aplicación rentable en la industria. El uso de tela de algodón como precursor del sustrato de carbono para almacenamiento de energía (supercapacitor), es muy atractiva debido a su abundancia y bajo costo<sup>1</sup>. En este trabajo se utilizó tela de algodón reciclado. El pretratamiento de la muestra de la tela se realizó en agua destilada durante 12 h y posteriormente se secó a 60°C por 24 h. La pirolisis se realizó a 1000°C en atmósfera de N<sub>2</sub> (5 °C min<sup>-1</sup>). Luego, la muestra fue tratada en HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> por 24 h para remover impurezas y generar grupos funcionales que permitan mejorar su uso en electrolitos acuosos. De acuerdo al espectro Raman (Figura 1A), la digestión ácida permite remover las impurezas relacionadas con óxido/s metálico/s (250-400 nm) sin alterar la estructura del carbono (Banda D y G, tela sin digestión ácida (TCNSD) y la tela con digestión ácida (TCN)). El análisis electroquímico (Figura 1B, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, 1 mV s<sup>-1</sup>) muestra el comportamiento de los materiales entre 0 a 0.8 V, donde se observa que la digestión ácida incrementa el valor de la capacitancia de 70 F g<sup>-1</sup> para TCNSD a 205 F g<sup>-1</sup> para TCN a 1 mV s<sup>-1</sup>

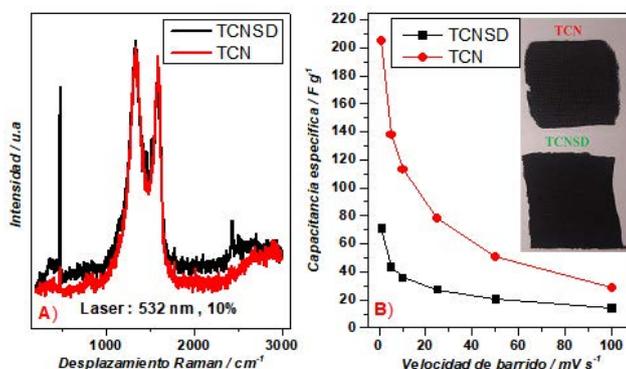


Figura 1. A) Espectro Raman de TCN y TCNSD (Laser: 532 nm, 10%). B) Gráfico de la dependencia de la capacitancia con la velocidad de barrido.

#### Referencias

- Chen, L., Ji, T., Mu, L. & Zhu, J. *Carbon N. Y.* **111**, 839–848 (2017).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS DE SOLUCIONES ACUOSAS SUPERCONCENTRADAS DE SALES DE LITIO

Corti, Horacio R.,<sup>1</sup> Horwitz, Gabriela,<sup>1</sup> y Steinberg, Paula Y.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada e Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN-CONICET), Comisión Nacional de Energía Atómica.

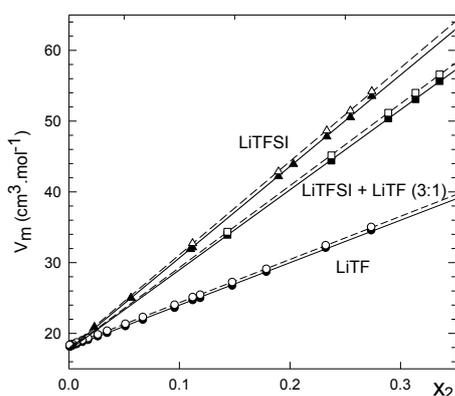
<sup>2</sup>Gerencia Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avda. General Paz 1499, B1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

hrcorti@tandar.cnea.gov.ar

Las soluciones acuosas superconcentradas, conteniendo solo unas pocas moléculas de agua por catión, llamados electrolitos “Water-in-Salt” (WiS) son de gran interés por su potencial uso en baterías avanzadas de litio (o sodio) y supercapacitores.

Trabajos previos de DM<sup>1</sup>, han sugerido que los WiS de sales de Li tienen una nanoestructura formada por canales de Li<sup>+</sup> hidratado, percolando una red de aniones, que fue confirmada experimentalmente<sup>2</sup> en nuestro grupo, que además propuso que estas soluciones pueden tratarse como sales fundidas hidratadas.

Para verificar esto hemos medido la densidad de dos sales muy solubles en agua: trifluorometanosulfonato de litio (LiTf), bis(trifluorometanosulfonil)imida (LiTFSI) de litio y sus mezclas. Los volúmenes molares se muestran en el siguiente gráfico  $V_m$  vs. fracción molar, cuya linealidad en el rango de concentración estudiado indica que los



Volumen molar de sales de Li a 25 °C (símbolos negros) y 55 °C (símbolos abiertos)

volúmenes parciales molares de sal ( $V_2$ ) y agua ( $V_1$ ) son constantes. El volumen parcial molar del agua concuerda con el volumen molar del agua pura, mientras que el volumen parcial molar de la sal extrapolado en el límite hipotético de sal fundida sobreenfriada ( $x_2 = 1$ ) permite comparar el volumen intrínseco de los iones constituyentes y compararlos con los de los mismos iones en mezclas de líquidos iónicos y de sales fundidas hidratadas.

Este método es similar al descrito por Marcus,<sup>3</sup> pero no requiere ninguna suposición adicional acerca de la concentración de sal para definir el volumen intrínseco de la misma.

#### Referencias

- 1) Borodin, O; Suo, L; Gobet, M. et al. ACS Nano 11 (2017) 10462
- 2) Horwitz, G; Rodríguez, C; Steinberg, P; Burton, G; Corti, H. Electrochim. Acta 359 (2020) 136915.
- 3) Marcus, Y. J. Solution Chem. 39 (2010) 1031.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ELIMINACIÓN DE DESECHOS DE MADERA UTILIZADOS COMO ADSORBENTES DE METALES PESADOS COMO COMPONENTES DE LADRILLOS DE CONSTRUCCIÓN

Simon Daiana<sup>1</sup>, Gass Sebastian<sup>1</sup> y Cristóbal Adrián<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> INTEMA (CONICET-UNMdP) Av. Colon 10850 (7600) Mar del Plata, Argentina

acristobal@fi.mdp.edu.ar

#### Introducción

Los científicos, preocupados por el medio ambiente, se han interesado por los llamados "ladrillos ecológicos", que son ladrillos fabricados a partir del reciclaje de desechos industriales y domésticos [1]. La industria cerámica utiliza grandes cantidades de materias primas que pueden incorporar residuos sin alterar sustancialmente el procesamiento de sus productos [2]. Por otro lado, los residuos de biomasa lignocelulósica también se están estudiando como adsorbentes para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales industriales y domésticas[3], [4]. Las ventajas del proceso de bioadsorción son, bajo costo, alta eficiencia, disponibilidad y abundancia, naturaleza renovable, entre otras. En este trabajo se utilizaron residuos de aserrín de pino y carbón de aserrín de pino, como adsorbentes de Ni (II), Zn (II), Cd (II). Estas biomásas conteniendo los metales pesados se utilizaron en la fabricación de ladrillos de arcilla.

#### Resultados

La eficiencia de adsorción para el biocarbón es cercana al 100%. Finalmente, el 20% en volumen de los residuos de biomasa contaminada se incorporó a matrices cerámicas, aumentando la porosidad aparente con respecto a un ladrillo de referencia. La evaluación de las propiedades físicas y su caracterización mecánica, determinó una disminución en la calidad de estos ladrillos encontrándose aún dentro de la normativa vigente para la construcción civil. Las curvas s-s mostraron diferencias en el comportamiento mecánico asociado al tipo de material de desecho, siendo las obtenidas para ladrillos con biocarbón similares a las de los ladrillos de referencia. Los metales pesados inmovilizados en la matriz de arcilla no introdujeron cambios significativos en las propiedades físicas y mecánicas estudiadas.

#### Conclusiones

Es posible aprovechar los residuos de madera utilizados como adsorbentes de metales pesados en el tratamiento de aguas residuales, como opción para su correcta eliminación.

#### Referencias

- [1] Bories C, et al, J. Environ. Manage. 2014, 143 186-196.
- [2] Perez Villarejo L., et al., Constr. Build. Mater. 2020  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117103>.
- [3] Shi, Wet al., Bioresour. Technol. 2013,149 496-502.
- [4] Simon D. et al.. J. Hazard. Mater 2019, 373, 687-697



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### FABRICACIÓN DE HIDROGELES JERÁRQUICOS DE POLI(N-ISOPROPILACRILAMIDA)

Cuello, Emma A.<sup>1</sup>, Molina, María A.<sup>1</sup>, Acevedo, Diego F.<sup>1</sup>, y Barbero, César A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA-CONICET), Universidad Nacional de Río Cuarto

[ecuello@exa.unrc.edu.ar](mailto:ecuello@exa.unrc.edu.ar)

#### Introducción

Los hidrogeles inteligentes basados en poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) exhiben una termo-respuesta en cercanía a su LCST, por lo que estos han encontrado aplicaciones prometedoras en el campo de actuadores inteligentes.[1] Los actuadores inteligentes artificiales pueden transformar cierta energía suministrada por un estímulo externo en movimientos. La fabricación de actuadores requiere de materiales con excelentes propiedades mecánicas que respondan a los estímulos de manera rápida, y que sea posible inducir el cambio por una acción externa. Es así que, este trabajo presenta la fabricación de hidrogeles jerárquicos (HGNE) basados en PNIPAM empleando como entrecruzantes nanogeles de PNIPAM reactivos con enlaces vinílicos libres.[2] Los nanogeles reactivos fueron caracterizados por DLS y <sup>1</sup>H-NMR. En cuanto a los hidrogeles, se estudiaron sus propiedades de hinchamiento y mecánicas y fueron caracterizados por FT-IR y SEM.

#### Resultados

La Figura 1 muestra las micrografías SEM de los HGNE, comparadas con hidrogeles control entrecruzados con moléculas. Se observa una marcada diferencia en la microestructura, lo que concuerda con los resultados obtenidos en los estudios de hinchamiento y propiedades mecánicas.

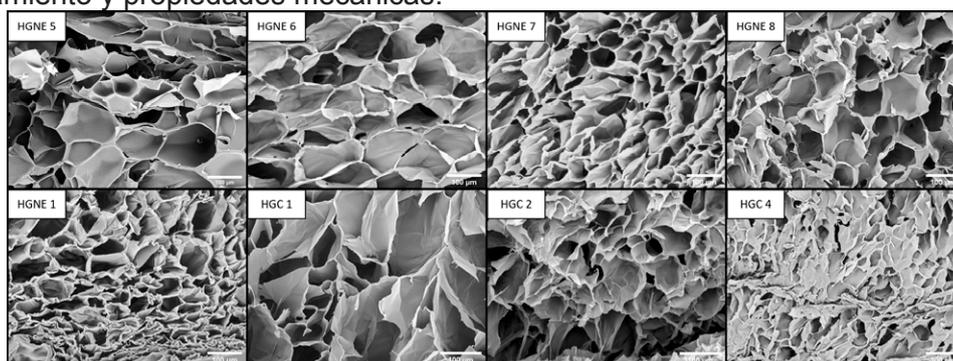


Figura 1: micrografías SEM de los hidrogeles nano-estructurados. Barra de escala: 100  $\mu\text{m}$ .

#### Conclusiones

Se fabricaron exitosamente hidrogeles jerárquicos entrecruzados con nanogeles de PNIPAM reactivos. Los mismos mostraron propiedades de hinchamiento y mecánicas mejoradas, así como también diferencias estructurales a nivel microscópico, con respecto a hidrogeles entrecruzados químicamente con bisacrilamidas.

#### Referencias

- 1) Tang, L., *Progress in Materials Science*, **2021**, 115, 100702.
- 2) Xia, LW., *Nature Communications*, **2013**, 4, 2226.

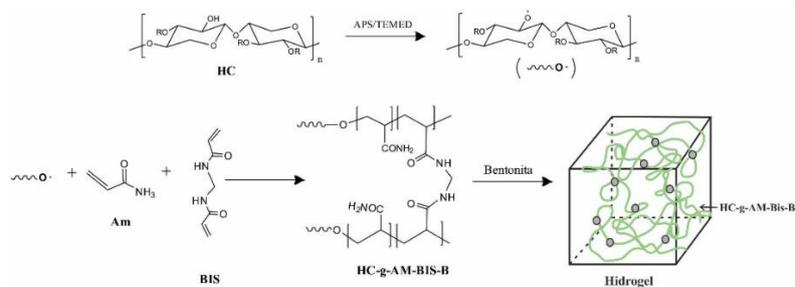
XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021

**REDES TRIDIMENSIONALES A PARTIR DE HEMICELULOSAS: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y ESPECTROSCÓPICA.**

 C. A. Rodríguez-Ramírez<sup>1,2</sup>, Joana E. Tasque<sup>2,3</sup>, Nancy Lis García<sup>2</sup>, Norma B. D'Accorso<sup>1,2\*</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>CONICET- Universidad de Buenos Aires. Centro de Investigaciones en Hidratos de Carbono (CIHIDECAR). Buenos Aires, Argentina. <sup>3</sup>YPF Tecnología (Y-TEC). Argentina.  
[norma@go.fcen.uba.ar](mailto:norma@go.fcen.uba.ar)

Los hidrogeles son redes de polímeros hidrofílicos reticulados tridimensionales (3D) que han ganado un gran interés en muchos campos, incluyendo el tratamiento de agua, la extracción de petróleo y la medicina regenerativa [1]. Sin embargo, los hidrogeles de polímero sintético convencionales suelen no ser biodegradables, por lo que la exploración de hidrogeles compuestos de polisacáridos aislados de fuentes renovables surge como una alternativa en la generación de nuevos materiales con bajo impacto ambiental [2]. Por tal motivo, en el presente trabajo se muestra la síntesis y caracterización de redes tridimensionales basadas en hemicelulosas extraídas de una planta endémica Caña Tacuara (*Guadua Angustifolia Kunth*), acrilamida (Am), bisacrilamida (BIS) como agente reticulante, bentonita como puntos de interacción para la formación de la red tridimensional, y persulfato de amonio/*N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (APS/TEMED) como sistema iniciador redox (Esquema 1).


**Esquema 1.** Mecanismo de síntesis HC-g-Am-BIS-B

Con el objetivo de obtener diferentes sistemas gelificantes, se realizaron una serie de síntesis variando las relaciones de monómero-iniciador y presencia de bentonita. La caracterización de los mismos consistió en utilizar métodos espectroscópicos por métodos espectroscópicos de FTIR-ATR y RMN-<sup>1</sup>H que confirmaron la formación de la red interpenetrada. Con el objetivo de determinar la relación estructura-propiedad de los diferentes sistemas, se determinó la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles, para tal fin se almacenaron los diferentes productos en agua a temperatura ambiente y a 40 °C. Se obtuvieron hinchamientos máximos de 23 veces su masa a temperatura ambiente y 552 a 40 °C en siete días. Estos resultados son promisorios para la aplicación de estos materiales sustentables en limpieza de efluentes acuosos.

**Referencias**

- [1] Maleki L, Edlund U, Albertsson AC. Carbohydr Polym 2017;170:254–63.
- [2] Chen T, Liu H, Dong C, An Y, Liu J, Li J, et al. Carbohydr Polym 2020;247:116717.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### BIOPERLAS DE ALGINATO Y ALMIDÓN CARGADAS CON Cu Y Zn CON PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS

Lencina M. Soledad<sup>1</sup>, Brugnoni Lorena<sup>2</sup>, Piqueras Cristian M.<sup>3</sup>, Villar Marcelo A.<sup>4</sup>,  
Vega Daniel A.<sup>5</sup>, del Barrio M. Cecilia<sup>6</sup>.

<sup>1</sup>soledad.lencina@uns.edu.ar, <sup>2</sup>brugnoni@uns.edu.ar, <sup>3</sup>cpiqueras@plapiqui.edu.ar,  
<sup>4</sup>mvillar@plapiqui.edu.ar, <sup>5</sup>dvega@uns.edu.ar, <sup>6</sup>mcbd@uns.edu.ar

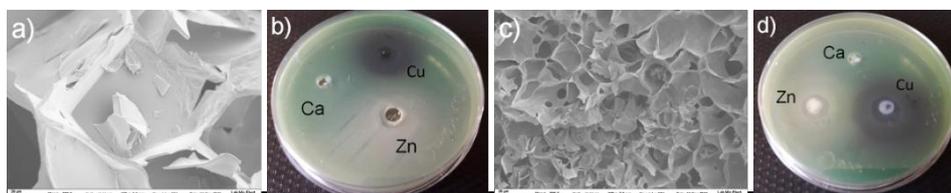
#### Introducción

Los materiales biocompatibles formados por polisacáridos resultan muy atractivos por su bajo costo y su gran potencial como sistemas de liberación de principios activos. Dentro de los polisacáridos, el almidón es de los más económicos, por lo que su incorporación como componente mayoritario permite reducir el costo del material final. El objetivo del presente trabajo fue sintetizar bioperlas, de alginato de sodio y de mezclas alginato/almidón, entrecruzadas con iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , que presenten una conveniente actividad antimicrobiana frente a las bacterias asociadas a infecciones en salud humana: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Pseudomonas aeruginosa*.

#### Resultados

Las bioperlas se obtuvieron a partir de hidrogeles formados por soluciones acuosas de alginato de sodio (A) y mezclas alginato/almidón (gelatinizado) (AA), mediante gelación externa en  $\text{CaCl}_2$  2 % m/v (blanco),  $\text{CuSO}_4$  2,8 % m/v y  $\text{ZnSO}_4$  2,8 % m/v. Luego de un tiempo de inmersión de 48 h fueron secadas por liofilización.

La caracterización morfológica de las bioperlas mediante SEM (Figuras a y c) evidenció una estructura macroporosa, con poros de tamaño menor cuando la bioperla contiene almidón. Este efecto se mantuvo para los tres metales estudiados. Los halos de inhibición frente a *P. aeruginosa*, fueron obtenidos para 3 bioperlas de A (Figura b) y AA (Figura d), conteniendo los diferentes cationes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ). Se observa que la inhibición resulta mayor para las bioperlas con almidón, lo cual sugiere una relación inversa con el tamaño de poros.



Imágenes SEM a 500x para: a) A-Zn y c) AA-Zn. Halos de inhibición obtenidos frente a *P. aeruginosa* para: b) A-Me y d) AA-Me, siendo Me = Ca, Cu o Zn.

#### Conclusiones

Se sintetizaron bioperlas con Cu y Zn que presentaron una importante actividad antimicrobiana frente a las 3 bacterias evaluadas. Incorporar almidón a la red permite obtener materiales con un costo menor, manteniendo una estructura porosa y con una actividad antimicrobiana mayor frente a las bacterias analizadas. Las bioperlas AA-Zn, se destacan por su respuesta frente a *S. aureus*, mientras que AA-Cu presenta una importante actividad frente a *P. aeruginosa*.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### OPTIMIZACIÓN DE LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE FILMS DE ÓXIDO DE GRAFENO. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y FUNCIONAL

Devida Juan M.<sup>1</sup>, Pallarola Diego<sup>2</sup>, Requejo Felix G.<sup>1</sup>

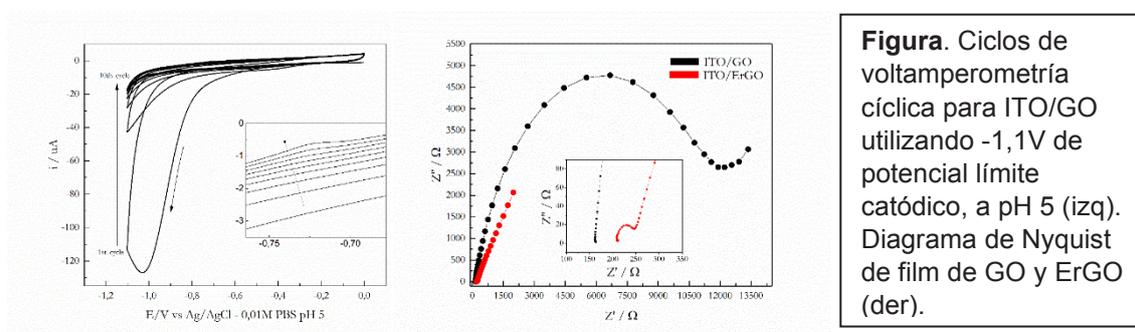
<sup>1</sup>INIFTA, UNLP-CONICET, Diagonal 113 y 64, CP 1900, La Plata, Argentina

<sup>2</sup>INS, UNSAM-CONICET, Av. 25 de Mayo 1021, San Martín, Argentina

Email: [jmdevida@gmail.com](mailto:jmdevida@gmail.com)

En los últimos años, los derivados del grafeno han sido ampliamente estudiados para su aplicación en el desarrollo de nuevo nanomateriales para su uso en diversas áreas, aprovechando sus características únicas. En particular, el óxido de grafeno (GO) presenta grupos funcionales de oxígeno sobre su superficie, que le aportan la capacidad de interactuar con diversos materiales. La existencia de estos grupos funcionales le aportan defectos estructurales que convierten al GO en un material aislante, que limita su uso en aplicaciones electroquímicas. Por esta razón, la eliminación de algunos grupos funcionales del GO, para restablecer la red grafitica y mejorar sus propiedades eléctricas, resulta una estrategia muy útil para sintonizar la capacidad química y electrónica del material, a fin de utilizarlo en dispositivos electroquímicos [1].

En este trabajo mostramos la optimización del método electroquímico para reducir GO previamente depositado sobre ITO mediante *dip coating* utilizando una balanza de Langmuir-Blodgett [2], para generar distintos grados de reducción del GO electroquímicamente reducido (ErGO) [3]. La utilización de este método de reducción permite obtener films de ErGO estables, sin contaminante químicos como en el método de reducción química, y a tiempos cortos, pudiendo obtener distintos grados de reducción variando el potencial catódico límite aplicado, y el número de ciclos de la voltamperometría cíclica (CV) utilizada para dicho fin [4]. Los films obtenidos en los distintos protocolos de reducción variando condiciones de pH y potenciales aplicados, fueron caracterizados mediante XPS, FT-IR, Raman y AFM, y evaluados electroquímicamente mediante EIS y CV. A su vez, los distintos films de ErGO fueron utilizados para el anclaje de la enzima glucosa oxidasa, a fin de evaluar su capacidad electrocatalítica, analizando la respuesta del sensor a concentraciones de glucosa.



**Figura.** Ciclos de voltamperometría cíclica para ITO/GO utilizando -1,1V de potencial límite catódico, a pH 5 (izq). Diagrama de Nyquist de film de GO y ErGO (der).

#### Referencias

- [1] Agarwal, V. and Zetterlund, P. B. *Chem. Eng. J.* 2021, 405.
- [2] Cote, L.; J., Kim, F.; Huang, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 3.
- [3] Marrani et al. *Appl. Nano Mater.* 2019, 2.
- [4] Gao et al. *Electroanalysis* 2016, 28, 1377 – 1382



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SINTESIS ELECTROQUÍMICA DE UN POLIMERO ELECTROCROMICO DE AZA-BODIPY CON CAPACIDAD DE ABSORCION DE LUZ EN EL INFRARROJO CERCANO.

Durantini Javier E.<sup>1</sup>, Gonzales López Edwin<sup>2</sup>, Solís Claudia<sup>1</sup>, Heredia Daniel A.<sup>2</sup>  
Durantini Edgardo N.<sup>2</sup> Gervaldo Miguel A.<sup>2</sup> Otero Luis. A.<sup>2</sup>

1. IITEMA-CONICET, 2. IDAS-CONICET. Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto-CONICET Agencia Postal Nro. 3, X5804BYA Río  
e-mail: jdurantini@exa.unrc.edu.ar

Los Aza-BODIPY son un grupo interesante de cromóforos orgánicos que han captado la atención en los últimos años debido a su utilización como fluoróforos y fotosensibilizadores activos en el rojo/NIR así como también por la capacidad de modificarles sus propiedades redox [1].

Por otro lado, la polimerización electroquímica permite de forma simultánea la síntesis y deposición de la película polimérica en un solo paso, y con un control fácil y adecuado del espesor de la película [2]. En este trabajo se llevó a cabo la polimerización electroquímica de un nuevo monómero de aza-BODIPY (Fig. 1a) el cual contiene grupos electropolimerizables de trifenilamina (TFA). La oxidación electroquímica de los grupos terminales de TFA permitió la electropolimerización sobre electrodo de Pt e ITO produciendo una película polimérica electroactiva. La Fig. 1b muestra voltagramas cíclicos repetitivos (sobre ITO), donde se pueden observar los aumentos en las corrientes de oxidación-reducción, indicando la formación de la película sobre el ITO. La respuesta electroquímica de la película en DCE presentó dos procesos redox (Fig. 1c), con corrientes de pico de oxidación-reducción que resultaron lineales con la velocidad de barrido. Además, se evaluó la película como material electrocrómico, dando lugar a cambios en sus espectros de absorción en la zona visible e infrarroja del espectro electromagnético durante su proceso de óxido-reducción.

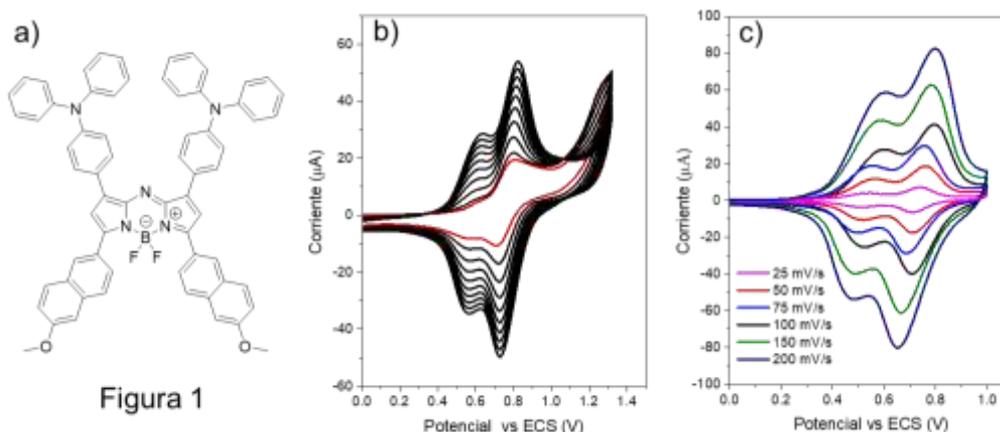


Figura 1

#### Referencias

1. Obloza, M., et al, *ChemPhysChem*, **2019**, *20*, 2482.
2. Solis, C., et al, *Electrochimica Acta*, **2021**, *365*, 137333.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SINTESIS DE PERLAS DE ALGINATO-MONTMORILLONITA. CARACTERIZACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE GELACIÓN IÓNICA PARA ESTUDIOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN DEL CONTAMINANTE PARAQUAT

Mariana Etcheverry<sup>1</sup>, Zanini Graciela Pilar<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, (UNS) - CONICET, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Argentina  
mariana.etccheverry@uns.edu.ar

**Introducción** El paraquat (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo,  $PQ^{2+}$ ) es un herbicida de amonio cuaternario, que si bien está prohibido en la mayoría de los países europeos por ser considerado un Plaguicida Altamente Peligroso (PAP), aun es utilizado en otras partes del mundo incluso en Argentina. Es por ello que existe la necesidad de estudiar materiales que permitan la eliminación de este contaminante de distintos cuerpos de aguas. Las perlas formadas por alginato (Alg) y montmorillonita (Mt) han resultado efectivas para la adsorción de  $PQ^{2+}$  [1] pero aún resta optimizar su síntesis. El objetivo de este trabajo es caracterizar y estudiar el efecto del proceso de gelación iónica en la síntesis de las perlas Alg-Mt sobre las cinéticas de adsorción de  $PQ^{2+}$ . Se utilizarán perlas de alginato cargadas con 70 % de montmorillonita (Alg-Mt70).

**Resultados y Conclusiones.** Las perlas de Alg-Mt70 se sintetizaron siguiendo el mismo protocolo a diferentes tiempos de permanencia en  $CaCl_2$  0,1M (proceso de gelación iónica). Los tiempos estudiados fueron 30; 60; 120 minutos; 1; 4 y 7 días, respectivamente. Para cada condición, se caracterizaron por composición elemental, análisis termogravimétricos (TG-DSC) y microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX). Para el análisis morfológico, las perlas fueron sometidas a un proceso previo de liofilización (presión 0,060 mmHg por 72 h), de manera de no alterar la composición cualitativa y cuantitativa de las mismas durante su secado, manteniendo la rigidez y evitando el colapso de la estructura obteniendo así micrografías que dejan ver la estructura interna de la perla. Los resultados mostraron claramente los canales en su interior y su forma. Del análisis semicuantitativo se observa que en todos los casos la superficie de la perla presenta mayor porcentaje de carbono, proveniente únicamente del alginato, y en el interior un mayor porcentaje de aluminio, silicio y oxígeno proveniente de la montmorillonita, evidenciando que la Mt se ubica mayoritariamente en el interior de la perla. Caracterizados los materiales se realizaron las cinéticas de adsorción de PQ en las perlas cuyos tiempos de gelación fueron de 30 minutos y 7 días. Se estudió la adsorción de  $PQ^{2+}$  en función del tiempo para 3 concentraciones iniciales del herbicida ( $C_0 = 19, 38$  y  $50$  ppm). No se observaron diferencias significativas en el comportamiento de adsorción con el tiempo en ambos materiales por lo que se puede concluir que las perlas Alg-Mt70 con sólo 30 minutos en  $CaCl_2$  es un material estable y eficiente para la adsorción de  $PQ^{2+}$ , no requiriendo procesos largos de gelación.

#### Referencias

- 1) Etcheverry M., Cappa V., Trelles J., G. Zanini; Journal of Environmental Chemical Engineering **2017**, 5, 5868 – 5875



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

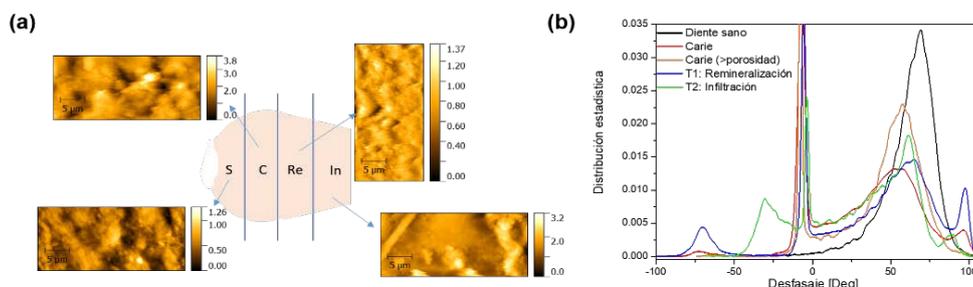
### DETERMINACION DE PARÁMETROS TOPOGRÁFICOS, PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS Y DE ADHESIÓN EN MATERIALES DE RESTAURACIÓN ODONTOLÓGICA

Eliana D. Farias<sup>1</sup>, Valeria N. Sueldo-Occello<sup>1</sup> y Verónica Brunetti<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET), Dpto. de Físicoquímica, Fac. De Ciencias Químicas, UNC, Córdoba, Argentina  
Email: edfarias@unc.edu.ar

La microscopía de fuerza Atómica (AFM) es una técnica superficial que se basa en la interacción de una punta con la superficie de la muestra y que además de proveer información morfológica, permite describir una superficie a través de parámetros estadísticos como:  $RMS$ , conocida como la desviación estándar de las alturas,  $R_{sk}$  (*Skewness*), que da cuenta de la asimetría de la distribución alrededor de la media y  $R_{ku}$  (*Kurtosis*), que indica el grado en que una distribución se aleja de la normal revelando mayor presencia de picos o valles. Conjuntamente al estudio morfológico, a través de los diferentes modos de operación es posible elucidar otro tipo de información, como las características viscoelásticas, mapeos de fuerzas laterales, fricción, o mediante la espectroscopia de fuerza, información de las fuerzas de adhesión en cada punto. La versatilidad de la técnica permite la obtención de imágenes de muestras en su estado nativo.

El objetivo de este trabajo es la caracterización de piezas dentales restauradas por remineralización o bien, infiltración con resina fluida modificada para analizar en forma comparativa los cambios morfológicos y de rugosidad respecto al diente natural o con caries artificiales. Combinando la respuesta de la superficie bajo diferentes modos de operación del AFM: contacto, contacto intermitente y espectroscopia de fuerza, se analizaron las propiedades mecánicas y de adhesión en cada caso. Ambos tratamientos restauradores conducen a superficies de mayor rugosidad; observándose una mejor recuperación de las propiedades viscoelásticas esperadas para un diente sano luego de la infiltración.



(a) Distribución esquemática de las piezas dentales: sano (S), con carie (C), con tratamiento de remineralización (Re) y con tratamiento de infiltración (In). (b) Histogramas correspondientes a las imágenes de fase que dan cuenta de la variación en las propiedades viscoelásticas.

Agradecemos la colaboración del Mg. M. Sainz Aja y el Prof. Dr. G. Molina, de la Catedra de Materiales Dentales y Biomateriales de la Facultad de Odontología, UNC.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACIÓN POR SECM DE SUPERFICIES DE ORO RECUBIERTAS CON UN HIDROGEL FORMADO POR GELIFICANTES DE BAJO PESO MOLECULAR

Eliana Farias<sup>1</sup>, Claudio Mortier<sup>2</sup>, Alexander Kuhn<sup>3</sup>, Philippe Barthélémy<sup>2</sup>, Dodzi Zigah<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET), Dpto. de Fisicoquímica, Fac. De Ciencias Químicas, UNC, Córdoba, Argentina

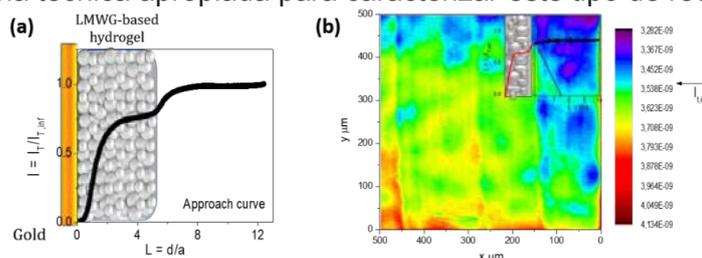
<sup>2</sup> Université de Bordeaux, CNRS 5320, ChemBioFarm, Inserm U1212, Bordeaux, France

<sup>3</sup> Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ISM UMR 5255, Site ENSCBP, Pessac, France

[edfarias@fcq.unc.edu.ar](mailto:edfarias@fcq.unc.edu.ar); [dodzi.zigah@u-bordeaux.fr](mailto:dodzi.zigah@u-bordeaux.fr)

El control de la interfaz entre los tejidos biológicos y los electrodos sigue siendo un gran desafío para el desarrollo de dispositivos implantables. Los hidrogeles se han estudiado ampliamente en el contexto biomédico [1]. Los gelificantes de bajo peso molecular (LMWG por sus siglas en inglés) son una clase particular de compuestos formadores de gel que están emergiendo como nuevos materiales compatibles con entornos biológicos. La microscopía electroquímica de barrido (SECM) es una técnica electroquímica *in-situ*, la misma puede adaptarse para el estudio de materiales blandos como lo es un hidrogel. Electrodo de oro modificados con hidrogeles formulados en base a LMWG presentaron características interesantes, especialmente con respecto al transporte de masa y a la cinética de transferencia de carga [2]. Para estudiar estos fenómenos SECM resulta una herramienta adecuada. Mediante el uso de un microelectrodo como sonda para estudiar el gel, se puede extraer información sobre la porosidad, homogeneidad y reactividad del mismo.

El objetivo de este trabajo es la caracterización de superficies de oro (Au) recubiertas con un hidrogel a base de LMWG (LMWG-Hy). Curvas de aproximación obtenidas, usando la sonda redox Ferroceno di-metanol (*FcDiMeOH*) reflejaron las condiciones del hidrogel, diferenciándose entre regiones parcialmente cubiertas y películas completas, presentando estas últimas un comportamiento ligeramente bloqueante. Luego del ajuste de las curvas de aproximación se obtuvo la constante de velocidad de transferencia electrónica de *FcDiMeOH* en LMWG-Hy/Au, siendo  $k_{app}=1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Se determinó el coeficiente de difusión del mismo dentro de LMWG-Hy siendo:  $5.97 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . Las imágenes SECM reflejaron buena difusión de *FcDiMeOH* a través de LMWG-Hy/Au. SECM resulto una técnica apropiada para caracterizar este tipo de recubrimiento.



(a) Curva de aproximación en LMWG-Hy/Au (b) Imagen SECM obtenida a la distancia señalada

#### Referencias

- 1) Ye J. et ál, *Eur. Polym. J.*, **2020**, 139, 110024
- 2) Jain D. et ál, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 1093-1098.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

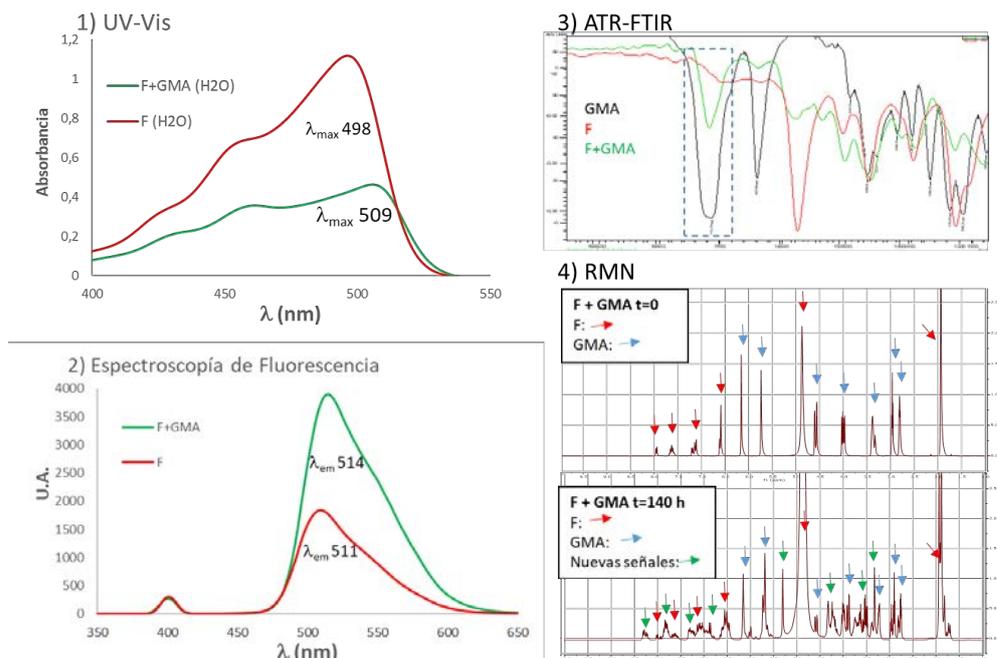
### NUEVO MONÓMERO PARA OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS FLUORESCENTES

Femia Lis<sup>1</sup>, Gonzalez Verónica<sup>1</sup> y Gugliotta Luis<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INTEC. CONICET- CCT-Santa Fe. Güemes 3450, Santa Fe (3000)

lisfemia@santafe-conicet.gov.ar

**Introducción.** Las aplicaciones de las partículas fluorescentes se han incrementado desde la utilización de citometría de flujo en diagnóstico clínico. Aquí se reporta la síntesis de un compuesto fluorescente en base a fluoresceína (F), capaz de copolimerizarse con estireno u otros monómeros vinílicos. Este compuesto permitirá la obtención de partículas con unión covalente del grupo fluoróforo, mejorando la estabilidad química y física de las características ópticas. **Resultados y Conclusiones.** Se sintetizó el monómero fluorescente (MF) a partir de una modificación química de F, verificada a través de técnicas instrumentales, como en Femia *et al* [1]: i- ensayos de solubilidad: La solubilidad de MF es menor que los reactivos en medio acuoso, pero es completamente soluble en agua:etanol ó agua:metanol; ii- espectroscopía UV-Vis: corrimiento batocrómico de 10 nm en el máximo de absorbancia de MF respecto de F; iii- espectrometría ATR-FTIR: en el espectro de MF se observa una banda de absorción a 1700 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a carbonilos, el cual es inexistente en el espectro de F; iv- espectroscopía de fluorescencia: no se registraron modificaciones en la emisión fluorescente de MF respecto de las de F; v- RMN. Se observan en las figuras 1, 2, 3 y 4 los análisis de datos instrumentales, con resultados concluyentes a la obtención de MF. Por lo tanto, se continuará con ensayos de síntesis polimérica junto a distintos monómeros vinílicos para obtención partículas de diversos tamaños y funcionalidades.



### Referencias

- 1) Femia, L; Gonzalez, V; García V.; Gugliotta, L. *J Pol Mat&PolBiomat*, 2019, 1-12



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIOS DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE LÍQUIDOS IÓNICOS ALQUILIMIDAZÓLICOS FUNCIONALIZADOS CON ÁCIDO SULFÓNICO EN REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN – EFECTO DEL ANIÓN

Fernández, José L.<sup>1</sup>, Adam, Claudia G.<sup>1</sup> y Martini, María B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, CONICET-UNL). Santiago del Estero 2829 (3000) Santa Fe (Santa Fe), Argentina.

[jlfernand@fiq.unl.edu.ar](mailto:jlfernand@fiq.unl.edu.ar)

**Introducción.** La incorporación de grupos funcionales de ácido sulfónico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) en las estructuras de las bases catiónicas de líquidos iónicos (LIs) imidazólicos conduce a LIs con fuertes propiedades de ácido de Brønsted, que son útiles para catálisis ácida en reacciones de esterificación y transesterificación. No obstante, se ha comprobado a través de estudios voltamétricos efectuados sobre LIs de 1-(4-ácido sulfónico)-butil-3-metilimidazolio ([bsmim]) y de 1-(4-ácido sulfónico)-butil-imidazolio ([bsHim]) con anión bisulfato [1], que el ácido sulfúrico libre (en equilibrio de autoprotólisis con el par iónico) es el que provee los protones para la catálisis ácida. Además, en realidad los protones del grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  están fuertemente ligados a la red iónica del LI, y no participan de manera directa en la catálisis. En este trabajo se busca establecer el rol del anión en este tipo de conducta, mediante el análisis de los cloruros de [bsmim] y de [bsHim] combinando voltametría cíclica de microelectrodos (MEs) de Pt y el seguimiento del rendimiento de la reacción de transesterificación de *p*-nitrofenil acetato con metanol mediante espectroscopía UV-vis.

**Resultados.** Los voltagramas de MEs en [bsmim]Cl verifican la descarga catódica de HCl libre en cantidades significativas. Con el agregado del zwitterion puro (Zbsmim) se consume el HCl libre por desplazamiento reverso del equilibrio de autoprotólisis, y deja de observarse esta descarga catódica. Esto permite detectar una segunda descarga que ocurre a potenciales sólo ligeramente más catódicos, proveniente de los protones del ácido sulfónico. Esto indica que, a diferencia de lo que ocurre en [bsmim]HSO<sub>4</sub>, los protones del grupo SOH<sub>3</sub> son lábiles y estarían disponible para la catálisis ácida. Esto fue corroborado determinando los rendimientos de la reacción en función del tiempo, donde se verifica igual performance en presencia y ausencia de HCl libre, mayor a la de [bsmim]HSO<sub>4</sub> sin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> libre. Similares resultados fueron obtenidos sobre [bsHim]Cl y, llamativamente, también en su respectivo LI no sulfonado [bHim]Cl (que tiene un átomo de H en posición 3 del imidazol). Esto evidencia que los cloruros de estos cationes imidazólicos conforman redes iónicas conteniendo átomos de H más fácilmente accesibles.

**Conclusiones:** Los grupos de ácido sulfónico presentes en los cloruros de [bsmim] y de [bmim] contienen protones lábiles que pueden participar eficientemente en catálisis ácida, a diferencia de lo que ocurre con sus análogos bisulfatos.

#### Referencias

1) Martini, M.B., Fernández, J.L., Adam, C.G., *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2021**, 23, 2731-2741.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANÁLISIS DE UNA POLIACRILAMIDA ASOCIATIVA PARA SER APLICADA EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

Fernández Laura, Seibel Nicolás, Mesquida César y Abrigo Sergio

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400. (8300) Neuquén, Argentina  
fernang@yahoo.com

Las poliacrilamidas asociativas (PA) intentan ingresar como nuevos productos en la constitución de un fluido desplazante de petróleo en proyectos de recuperación mejorada (Chemical Enhanced Oil Recovery, CEOR) para competir con las lineales (PL) que están siendo aplicadas en la actualidad. Debido a su estructura química, presentan un comportamiento totalmente distintivo a las lineales en las condiciones sometidas en flujo en los reservorios cuando atraviesan las gargantas porales de la roca reservorio, esto es, en ambientes salinos y ante esfuerzos de corte variables. Las PA están conformadas por una cadena hidrofílica, modificada con grupos hidrófobos en los extremos (telequélidos) o a lo largo de la cadena (multiuniones), que se caracterizan por su agregación cuando se los disuelve en disolventes de alta constante dieléctrica. Este trabajo centra su interés en la caracterización de una solución de 1500 ppm de PA Aspiro P6621 (BASF) en salmuera (6,6 % de NaCl y 0,4 % de CaCl<sub>2</sub>) a través del comportamiento reológico (en modo rotacional con tasa de deformación entre 0,1 a 1000 s<sup>-1</sup> y en modo oscilatorio) y su distribución de tamaño a temperatura variable (25 ° C a 90 ° C), para analizar si es candidata a ser aplicada en procesos CEOR.

A bajas tasas de corte (0,1 a 10 s<sup>-1</sup>) se observa que el fluido se comporta como newtoniano. Dependiendo de la temperatura, a partir de una determinada tasa de corte ( $\dot{\gamma}_p$ ) en el rango 10 a 250 s<sup>-1</sup>, la solución disminuye su viscosidad manifestando un comportamiento pseudoplástico, el cual perdura hasta alcanzar una tasa crítica ( $\dot{\gamma}_c$ ), por encima de la cual se comporta como dilatante (tasas superiores a 258 s<sup>-1</sup> hasta 1.000 s<sup>-1</sup>). Además, la viscosidad aumenta con la temperatura para tasas de corte menores a  $\dot{\gamma}_c$ , diferencia notable con referencia a las PL y disminuye para tasas superiores. Los resultados oscilatorios ponen de manifiesto la conformación de una red temporal tridimensional, otorgándole un comportamiento viscoelástico. Por lo tanto, deben existir competencias entre la formación y ruptura de puentes de enlaces entre los agregados. El análisis de la distribución de tamaño muestra que a medida que la temperatura aumenta, el polímero adopta cambios conformacionales, variando desde unos pocos nanómetros hasta 5 micras, ordenando su estructura y alcanzando distribuciones monomodales.

A partir de los resultados encontrados en el escenario de concentración de polímero y salinidad ensayados, el fluido en su calidad de desplazante de petróleo presenta los efectos favorables de aumento de viscosidad con la temperatura y con la tasa de deformación. Sin embargo, la distribución de tamaño del polímero debe estudiarse en detalle para seleccionar la petrofísica de la roca reservorio en la cual pueda ser inyectado, para evitar su taponamiento.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLÍMERO AMIGABLE AL MEDIOAMBIENTE PARA LA ADSORCIÓN Y DEGRADACIÓN DE BISFENOL A

González Ochea Rocío<sup>1</sup>, Gatica Eduardo<sup>2</sup>, Natera José<sup>1,2</sup> y Massad Walter<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS). CONICET–UNRC. Dpto. De Química–FCEFQyN- Universidad Nacional de Río Cuarto.

<sup>2</sup>IDAS. CONICET–UNRC. Dpto. de Estudios. Básicos y Agropecuarios-Facultad de Agronomía y Veterinaria- Universidad Nacional de Río Cuarto, FAV-UNRC.

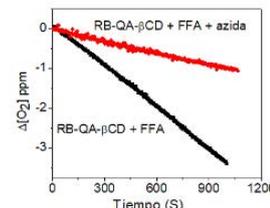
egatica@ayv.unrc.edu.ar

**Introducción:** Una de las vías más importantes de degradación de contaminantes (Q) son las reacciones fotoquímicas, donde la sustancia que absorbe puede ser el mismo contaminante (fotólisis directa) u otro compuesto presente en el medio (fotólisis sensibilizada). Uno de los principales problemas de estos procesos fotosensibilizados radica en la extracción del colorante una vez que se ha completado la reacción. Este problema se puede disminuir o resolver completamente con la utilización de colorantes poliméricos (CP). Por otro lado, se conoce la capacidad de  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ CD) para la inclusión de Q, lo que ha fomentado su utilización en la solubilización de Q o en la remediación de ambientes contaminados. Por lo que se ha diseñado un CP que consta del polímero natural Quitosano (QA), al que se ha unido de forma covalente un sensibilizador, el colorante xanténico Rosa de Bengala (RB) que bajo irradiación con luz visible genera la especie reactiva oxígeno singlete ( $O_2(^1\Delta_g)$ ). Además, al QA se unió  $\beta$ CD. De forma se espera que este polímero RB-QA- $\beta$ CD sea capaz de pre-concentrar y fotodegradar a Q.

**Resultados:** Se sintetizó de acuerdo a Ferrari *et. al.*<sup>[1]</sup> el RB-QA y se unió la  $\beta$ CD tomando como referencia Lee *et. al.*<sup>[2]</sup> obteniéndose RB-QA- $\beta$ CD el cual se caracterizó por espectroscopia IR. Donde se observaron las siguientes bandas, C=O amida de estiramiento ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ), N-H amida de flexión ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) que son las debida a la unión de RB-QA mediante un enlace amida<sup>[1]</sup> y la banda de C=N ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) que es la unión de QA- $\beta$ CD<sup>[2]</sup>.

Se comprobó que la irradiación con luz visible de RB-QA- $\beta$ CD genera  $O_2(^1\Delta_g)$ . En la figura, se observa el consumo de  $O_2$  a pH=10 de furfural alcohol (FFA) en presencia RB-QA- $\beta$ CD y en presencia de  $NaN_3$ , un inhibidor de  $O_2(^1\Delta_g)$ . Además, se realizaron estudios de degradación de bisfenol A (BPA), donde el RB-QA- $\beta$ CD es capaz de sensibilizar la degradación de BPA.

**Conclusiones:** De esta manera el sistema resulta ser eficiente dado que pre-concentra el Q, fotodegrada y se puede extraer el colorante del medio de reacción.



#### Referencias bibliográficas

- 1) G. V. Ferrari *et. al.*, *Photochem. Photobiol.* **2014**, *90*, 1251.
- 2) L. D. Wilson, D. Y. Pratt, J. A. Kozinski, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *393*, 271–277.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACIÓN DE FILAMENTOS COMPUESTOS PARA IMPRESIÓN DIRECTA SOBRE MATERIALES TEXTILES

Giaroni M. Carolina<sup>1,2</sup>, Ciolino Andrés E.<sup>3,4</sup> y Ninago Mario D.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria (FCAI), Universidad Nacional de Cuyo (UNCuyo), Bernardo de Irigoyen 375, San Rafael (5600), Mendoza, Argentina.

<sup>2</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, (C1425FQB), Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup> Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

<sup>4</sup> Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur (DIQ-UNS), Av. Alem 1253, (8000), Bahía Blanca, Argentina.

[cgiaroni@fcai.uncu.edu.ar](mailto:cgiaroni@fcai.uncu.edu.ar)

#### Introducción

La tecnología de impresión 3D se transformó en menos de una década en un método eficiente que permite acelerar el proceso de fabricación de prototipos. Debido a la simplicidad de su uso y a su fácil manipulación, puede ser incorporada a la cadena productiva de fabricación de productos. Particularmente, la industria textil cuenta con una gran variedad de filamentos compuestos comerciales, y conocer sus características microestructurales, así como los valores máximos de adhesión que pueden alcanzarse entre las probetas impresas y la superficie del textil, resultan de gran interés desde el punto de vista de su uso final. En este trabajo se caracterizaron fisicoquímicamente dos filamentos comerciales a base de poli(ácido láctico) PLA, con y sin relleno. Además, se evaluó la fuerza máxima de adhesión (ensayo de peeling) entre las probetas impresas y un sustrato textil de algodón.

#### Resultados

Mediante espectroscopia infrarroja se detectaron señales típicas de absorción asociadas a cadenas de PLA, así como bandas de absorción de celulosa y hemicelulosa. Mediante ensayos térmicos se determinó que los filamentos de PLA sin relleno poseen dos transiciones térmicas a  $\sim 65^{\circ}\text{C}$  (transición vítrea) y  $175^{\circ}\text{C}$  (fusión), mientras que los filamentos compuestos presentaron un tercer evento de cristalización a  $\sim 97^{\circ}\text{C}$ , atribuido a procesos de nucleación heterogénea que ocurre en el PLA en presencia de rellenos con tamaños micro y nanométricos<sup>1</sup>. A partir de ensayos de peeling se determinó que las probetas de PLA con y sin relleno presentaron una fuerza máxima de adhesión con el sustrato de  $38,1 \pm 3,1\text{N}$  y  $33,7 \pm 2,9\text{N}$ , respectivamente. Por lo tanto, se puede inferir que la presencia del relleno no modificó de manera significativa la capacidad de adhesión entre los materiales.

#### Conclusiones

Se obtuvieron con éxito probetas de PLA con y sin relleno, impresas sobre un sustrato de algodón. Los ensayos de adhesión revelaron que la presencia del relleno no altera la adherencia entre los materiales.

#### Referencias

- 1) Turner, J., Riga, A., O'Connor, A., Zhang, J., Collis, J. *J. Therm. Anal.* **2004**, 75, 257–268



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOPELÍCULAS DE ISÓMEROS CONFORMACIONALES: COMPARACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE RUGOSIDAD

Gonzalez Ariel<sup>1</sup>, Cajiao Checchin Valentina Chiara<sup>1</sup>, Eduardo Prieto<sup>1</sup>, Patricia Schilardi<sup>1</sup> y Fernández Lorenzo de Mele Mónica<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, CC16 Suc4, La Plata 1900, Buenos Aires, Argentina.

agonzalez@inifta.unlp.edu.ar/ arieltg1990@gmail.com

**Introducción:** El timol (TOH) y carvacrol (Carv) son compuestos fenólicos isoméricos. Ambos presentan propiedades antimicrobianas y, dado a que se pueden adsorber fácilmente sobre superficies metálicas para formar nanopelículas (NPe), son buenos candidatos para combatir infecciones de prótesis base Ti. Sin embargo, la adhesión de osteoblastos muestra diferencias entre dichas NPe. Con el objeto de estudiar posibles causas de dichas diferencias, en el presente trabajo se evalúan los parámetros que caracterizan la rugosidad y topografía de las mismas.

**Resultados:** Las nanopelículas de TOH y Carv (NPe-TOH-Ti y NPe-Carv-Ti, respectivamente) se obtuvieron por adsorción espontánea sobre la superficie de muestras de Ti y se utilizó Ti pulido como control (Ti-c). Se analizaron la rugosidad y topografía de las mismas utilizando AFM. Las imágenes de dos áreas (45x45  $\mu\text{m}^2$  y 5x5  $\mu\text{m}^2$ ) mostraron que ambas NPe presentan grietas y el análisis de los perfiles sugiere que el espesor varía entre 30 y 78 nm (NPe-TOH-Ti) y 50 a 120nm (NPe-Carv-Ti). Los parámetros de rugosidad obtenidos se resumen en la Tabla 1. Se observa que en presencia de las NPe los parámetros Ra, Rq y Rmax, particularmente los medidos a la mayor magnificación, aumentan en comparación al Ti control, en especial en el caso de NPe-Carv-Ti. Los valores Sku (curtosis, asociada a la agudeza de los picos) se mantienen similares y altos (>3) en todos los casos, pero los de Ssk, sugieren que en las muestras con NPe la asimetría aumenta en los picos en comparación al Ti control, especialmente en el caso de las NPe-Carv-Ti.

**Conclusiones:** Los isómeros TOH y Carv forman NPe que presentan parámetros de rugosidad diferentes entre sí que podrían impactar en la respuesta celular.

Tabla 1. Parámetros de rugosidad obtenidos por análisis AFM

Muestra	45x45 $\mu\text{m}$					5x5 $\mu\text{m}$				
	Ra (nm)	Rq (nm)	Rmax (nm)	Sku	Ssk	Ra (nm)	Rq (nm)	Rmax (nm)	Sku	Ssk
Ti Control	171	217	1531	3.2	0.16	46	64	488	3.04	0.25
NPe-TOH-Ti	159	199	2251	3	0.33	72	92	550	3.32	0.3
NPe-Carv-Ti	190	241	2400	3.17	0.4	82	100	600	3.4	0.5



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Adsorción de proteínas sobre nanopartículas modificadas con polímeros: efecto de la curvatura, el pH y el balance entre el equilibrio ácido-base de los polímeros y las proteínas

Estefanía Gonzalez Solveyra<sup>1</sup> and Igal Szleifer<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, Argentina

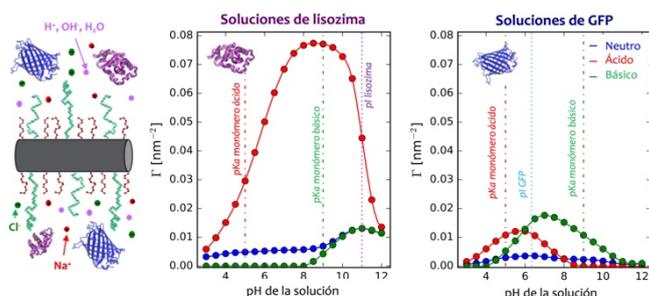
<sup>2</sup> Northwestern University, Evanston, Illinois, EE.UU.

[egonzalezsolveyra@unsam.edu.ar](mailto:egonzalezsolveyra@unsam.edu.ar)

**Introducción:** La adsorción no específica de proteínas que se observa en nanopartículas (NPs) sin modificar al entrar en contacto con matrices biológicas limita sus aplicaciones en biomedicina. Las estrategias más comunes para controlarla consisten en “pasivar” la superficie de la NP funcionalizándola con polímeros. Si bien hay diversos ejemplos en la literatura de nanoconstructos resistentes a proteínas, la información experimental es dispersa y heterogénea [1]. En este trabajo realizamos un estudio sistemático y exhaustivo del proceso de adsorción de proteínas, empleando un modelado teórico que considera de manera explícita las conformaciones, carga, tamaño y forma de todas las especies del sistema, así como los equilibrios ácido-base de los amino ácidos y monómeros ionizables, y las interacciones electrostáticas actuantes en el sistema [2]. En la Figura 1 se esquematiza el sistema modelado para NP cilíndricas.

**Resultados:** Los cálculos de teoría molecular permitieron caracterizar la estructura y obtener las isothermas de adsorción de proteínas en función de parámetros del sistema: densidad superficial y tipo de polímeros (neutros, ácidos o básicos), la curvatura y morfología de la NP y condiciones de pH y concentración de sales de la solución (Figura 1). Asimismo, se pudo caracterizar el estado de carga de los amino ácidos titulables y de las proteínas al adsorberse en función del pH, la identidad de la proteína, y el tipo de recubrimiento polimérico.

**Conclusiones:** La adsorción de proteínas sobre NPs modificadas con polímeros depende fuertemente del pH y la fuerza iónica de la solución. En función del tipo de polímero y la identidad de las proteínas en la solución, modificando el pH de la misma es posible lograr una adsorción diferencial, dando cuenta del balance que existe en el equilibrio ácido-base entre los polímeros de la NP y las proteínas en solución.



**Figura 1:** Esquema de los sistemas modelados (izq.) Isothermas de adsorción de lisozima (centro) y *Green fluorescent protein* (GFP, der.) en función del pH de la solución para NP cilíndricas modificadas con polímeros neutros, ácidos o básicos. Las líneas indican los pKa de los polímeros y los pI de las proteínas.

### Referencias

- 1) Mahmoudi M. et al., *Chem. Rev.* **2011**, 111, 9, 5610-5637.
- 2) Nap, R. J. et al. *Polymer and Biopolymer Brushes: for Materials Science and Biotechnology*, Eds. Wiley, **2017**, 1, 161-221.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LA LIBERACIÓN *IN VITRO* DE IONES LITIO ( $\text{Li}^+$ ) A PARTIR DE MICROPARTÍCULAS VITROCERÁMICAS BIOACTIVAS

Gomez Gramajo Fátima<sup>1</sup>, Boccaccini Aldo<sup>2</sup> y Gorustovich Alejandro<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Laboratorio de Biomateriales, Grupo Interdisciplinario en Materiales-IESIING, Universidad Católica de Salta, grupo vinculado al INTECIN UBA-CONICET. <sup>2</sup>Institute of Biomaterials, Department of Materials, University of Erlangen-Nuremberg, Germany [agorustovich@conicet.gov.ar](mailto:agorustovich@conicet.gov.ar)

#### Introducción

Ha sido demostrado que el litio ( $\text{Li}^+$ ) actúa sobre la proliferación y diferenciación de las células madre mesenquimáticas de la médula ósea, estimulando la osteogénesis y reparación ósea. Asimismo, niveles terapéuticos de  $\text{Li}^+$  poseen efectos pro-angiogénicos. Considerando los antecedentes mencionados, se puede prever que la liberación de iones  $\text{Li}^+$  a partir de materiales vitrocerámicos representa una alternativa terapéutica promisoriosa para lograr una rápida neovascularización y formación ósea en procedimientos de reparación y/o regeneración tisular. El objetivo del presente trabajo fue evaluar la liberación *in vitro* de iones  $\text{Li}^+$  a partir de micropartículas vitrocerámicas bioactivas derivadas de la cristalización controlada de vidrio del sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  (45S5) y vidrio 45S5 al que se le realizó la sustitución parcial de  $\text{Na}_2\text{O}$  por 5% (en peso) de  $\text{Li}_2\text{O}$  (45S5.5Li). La fabricación y caracterización de los biomateriales se realizó en colaboración con el Institute of Biomaterials, Department of Materials, University of Erlangen-Nuremberg, Germany. Los productos iónicos de disolución se obtuvieron a partir de la incubación de micropartículas (250  $\mu\text{m}$ ) vitrocerámicas 45S5 ó 45S5.5Li (1mg/mL) en medio de cultivo celular Alpha Minimum Essential Medium (GIBCO) durante 3, 15 y 30 días en un agitador orbital a 37°C. A continuación los medios fueron centrifugados y filtrados con filtro de 0.22  $\mu\text{m}$ . Posteriormente se procedió a la determinación de Li, Si, Ca, P y Na mediante análisis por ICP-MS (Thermo Scientific XSeries II). Se realizó la filtración y dilución de las muestras adecuadamente y en función del analito de medida empleando ácido nítrico ultrapuro diluido ( $\text{HNO}_3$  70%). Los ensayos se realizaron por triplicado. Como patrón interno para la técnica se ha utilizado Sc haciendo un seguimiento del porcentaje de su recuperación a lo largo del análisis. El control de las determinaciones analíticas se llevó a cabo efectuando la evaluación de blancos y patrones de control, para comprobar la robustez, reproducibilidad, exactitud del método y sus posibles efectos de memoria.

#### Resultados

La liberación de  $\text{Li}^+$  (0.25-0.50 mM) a partir de las micropartículas vitrocerámicas bioactivas 45S5.5Li se encuentra por debajo de los valores de referencia reportados en la bibliografía con los cuales se evidenciaron efectos citotóxicos (5-25 mM).

#### Conclusiones

Los resultados obtenidos resultarían de particular interés por la implicancia que posee la utilización de nuevos biomateriales dopados con  $\text{Li}^+$  en medicina regenerativa.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

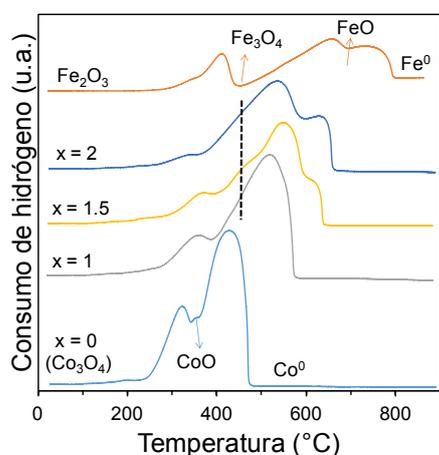
### ESTUDIO DE REDUCIBILIDAD DE ESPINELAS $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$

Gómez Largo Paula M., Barroso Quiroga María Martha y Barbero Bibiana P.

INTEQUI, UNSL-CONICET, Almirante Brown 1455, 5700 San Luis.  
gl.paulam@gmail.com

**Introducción:** Los óxidos mixtos de cobalto y hierro con estructura espinela tienen una gran variedad de aplicaciones gracias a sus propiedades catalíticas y magnéticas<sup>1,2</sup>. En este trabajo, se prepararon óxidos  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 1, 1.5$  y  $2$ ) siguiendo el método del citrato. Los sólidos obtenidos se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y se estudió la reducibilidad mediante reducción térmica programada (RTP).

**Resultados:** Los DRX indican que se obtuvieron fases espinelas puras, sin segregación de otros óxidos de Co y/o Fe. Para  $x = 0$ , el difractograma corresponde a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PDF 42-1467); para  $x = 1$ ,  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  (COD 153-3163) y para  $x = 2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (PDF 22-1086). Para  $x = 1.5$  no se encontraron registros en la base de datos, pero se trataría de  $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ , ya que las líneas de difracción están en posiciones intermedias entre  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . La incorporación de Fe en  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  dificulta la reducibilidad (reducción a mayor temperatura) en comparación a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Fig. 1), y por otro lado, el hierro se reduce completamente a  $\text{Fe}^0$  a menor temperatura que en  $\text{FeO}_x$ . Para identificar las etapas de reducción, se obtuvieron DRX de muestras parcialmente reducidas (interrupción en la línea punteada en Fig. 1) y totalmente reducidas. La señal a  $370^\circ\text{C}$  corresponde a la reducción del  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$ , y la



estructura espinela se destruye dando una mezcla de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (PDF 03-065-3107) y  $\text{Co}^0$  (PDF 01-089-4308). El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (mostrado como referencia en Fig. 1) se reduce a  $\text{Fe}^0$  pasando por  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{FeO}$ . Estas etapas de reducción ocurrirían al Fe incorporado en  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ , pero a menor temperatura, por acción catalítica del  $\text{Co}^0$ . Finalmente, se forma una aleación metálica  $\text{CoFe}$  (PDF 44-1423) y no puede descartarse  $\text{Fe}^0$  (PDF 01-089-0951), isomorfo de  $\text{CoFe}$ .

**Conclusiones:** La estructura espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es capaz de incorporar Fe y esto afecta su reducibilidad. Durante la reducción de los óxidos mixtos  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  se forma  $\text{Co}^0$ , y éste cataliza la reducción del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}^0$ .

Figura 1. Perfiles de RTP.

#### Referencias bibliográficas

- 1) Senthil V.P. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2018**, 695, 19–23.
- 2) Chen Y. et al., *J. Fuel Chem. Technol.*, **2017**, 45(9), 1082-1087.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOBRE LA CRISTALINIDAD DE PELÍCULAS ANÓDICAS DE $\text{TiO}_2$

A. Gomez Sanchez<sup>1,2</sup>, M. Desimone<sup>3</sup>, S. Ceré<sup>4</sup>.

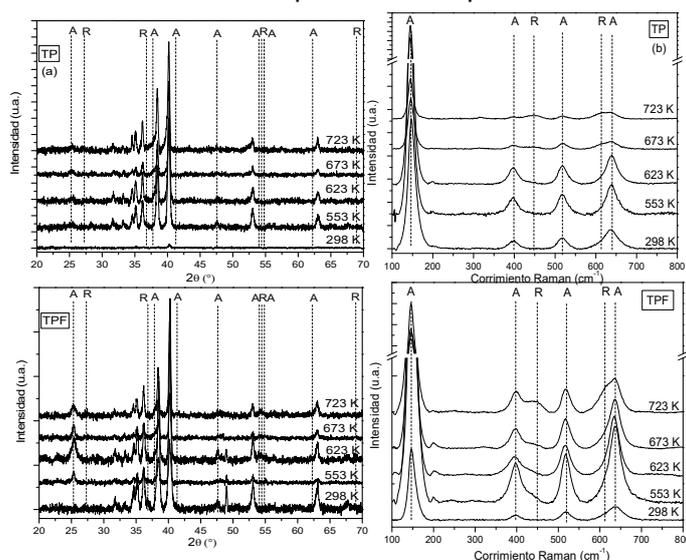
1. CIT Villa María – CONICET, Av. Arturo Jauretche 1555, Villa María, Argentina
2. UTN-FRVM, Laboratorio de electroquímica, Bv Alvear 1900, Villa María, Argentina
3. INTEMA – UNMdP, División Catalizadores y Superficies, Av Colon 10850, B7606BWV, Mar del Plata, Argentina
4. INTEMA – UNMdP, CONICET, División electroquímica aplicada, Av. Colón 10850, B7606BWV, Mar del Plata, Argentina

#### INTRODUCCION

El anodizado permite obtener películas superficiales de óxido con diferentes estructuras, porosidad y espesor de acuerdo a las condiciones de proceso. En este trabajo se compararon películas superficiales obtenidas por anodizado en medios ácidos con y sin presencia de fluoruros, antes y después de tratamientos térmicos en aire a diferentes temperaturas. La evolución de las fases cristalinas fue sistemáticamente estudiada utilizando difracción de rayos X y espectroscopía Raman.

#### RESULTADOS

Mientras que las formas estructurales de las películas anódicas (estructuras “flower like” o nanotubos) no se alteran en el rango de temperatura cubierto por este estudio, la evolución de la cristalinidad es diferente para óxidos compactos (TP) y nanotubos (TPF), y existe una influencia notable de los óxidos térmicos crecidos durante los tratamientos térmicos en la interfase metal/óxido. Las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía Raman se complementan al brindar información sobre las fases presentes y su distribución espacial (Figura 1). El comienzo de las transformaciones de fases resulta diferente para los dos tipos de óxidos anódicos.





## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EXPLORACIÓN DE DIFERENTES PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE UN EXTRACTO DE BIOSURFACTANTE PRODUCIDO POR *PSEUDOMONAS SYRINGAE PV TABACI*

Haidar Carla Nahir<sup>1</sup>, Taddía Antonela<sup>1</sup>, Nerli Bibiana<sup>1</sup> y Pellegrini Malpiedi Luciana<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Procesos Biotecnológicos y Químicos (IPROBYQ), Universidad Nacional de Rosario (UNR)-CONICET.

[carnhaidar@gmail.com](mailto:carnhaidar@gmail.com); [haidar@iprobyq-conicet.gob.ar](mailto:haidar@iprobyq-conicet.gob.ar)

**Introducción:** En los últimos años, la conciencia mundial sobre el cuidado del medioambiente ha llevado a una extensa búsqueda de productos de origen natural. Como resultado, surgieron los biosurfactantes (BS) brindando una alternativa atractiva a sus homólogos químicos. Los BS son utilizados ampliamente en diferentes áreas y presentan múltiples ventajas, entre las que se destaca su biodegradabilidad. En este contexto, este trabajo se centró en la exploración de diferentes propiedades físicoquímicas de un extracto de BS producido por *P. syringae pv tabaci*. Para tal fin, se realizaron estudios de las propiedades superficiales/interfaciales, capacidad emulsionante y formación de autoensamblados. **Resultados y Conclusiones:** En una primera instancia, la caracterización química reveló que el extracto de BS consistía principalmente en una mezcla de dos grupos de lipopéptidos cíclicos: siringopeptinas y artrofactinas. En relación a las evaluaciones físicoquímicas, los BS lograron reducir la tensión superficial (TS) del agua hasta un valor de 36,89 mN/m a 23 °C. Por otro lado, la actividad superficial mejoró notablemente cuando las condiciones experimentales (pH, temperatura y salinidad) fueron modificadas. Por ejemplo, la TS se redujo a 29 mN/m cuando los BS fueron disueltos en NaCl al 5% P/P. Un comportamiento similar se observó para las medidas de concentración micelar crítica (CMC), debido a que en agua se obtuvo un valor elevado (928 mg/L), mientras que en NaCl al 5% disminuyó significativamente (527 mg/L). Al variar el pH también se observó una drástica reducción de la CMC, ya que, para la muestra de BS en agua a pH 12 se obtuvo el valor más pequeño de todos (243 mg/L). Por medidas de dispersión dinámica de la luz, se obtuvieron diámetros hidrodinámicos cercanos a 160 nm con distribución monomodal, para diferentes concentraciones de BS en agua a 23 °C. Estas observaciones, típicamente reportadas para vesículas unilaminares, sugieren la existencia de esos agregados en la mezcla. Finalmente, el extracto exhibió una capacidad emulsionante (CE) elevada y comparable, o incluso superior, a la de bioemulsionantes comerciales. El valor de índice de emulsificación en mezclas de aceite de coco/agua sobresalió y fue del 90%. Adicionalmente, la CE resultó ser poco afectada por las diferentes condiciones operativas, debido a que retuvo cerca del 80% del valor inicial en presencia de NaCl al 20% y 80 °C. Estos hallazgos son indicativos de las propiedades prometedoras de éstos BS y su potencial como aditivo en una variedad de aplicaciones industriales.

#### Referencias

- 1) Haidar, C. N., Pereira, M. M., Lima, Á. S., Nerli, B. B., & Malpiedi, L. P. (2020). Biosurfactants produced by *Pseudomonas syringae pv tabaci*: A versatile mixture with interesting emulsifying properties. *Process Biochemistry*, 97.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE ELECTROLITOS “WATER-IN-SALT” PARA BATERÍAS DE LITIO

Horwitz, G.<sup>1</sup>, Härk, E.<sup>2</sup>, Steinberg, P. Y.<sup>3</sup> Cavalcanti, L.<sup>4</sup> y Corti, H. R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada e Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avda. General Paz 1499, B1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>Helmholtz Zentrum-Berlin, Institute for Soft Matter and Functional Materials, Berlin, Alemania

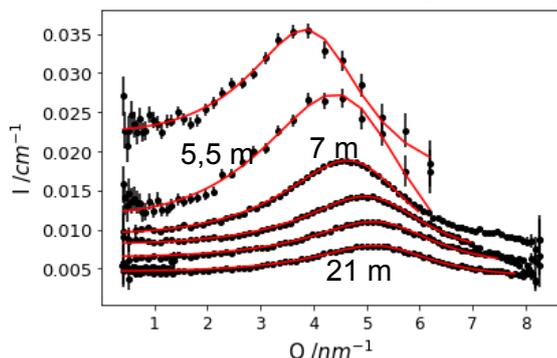
<sup>3</sup>Gerencia Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avda. General Paz 1499, B1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

<sup>4</sup>Rutherford Appleton Laboratory, ISIS Neutron and Muon Source, Didcot, Reino Unido  
ga.horwitz@gmail.com

Los electrolitos acuosos superconcentrados, Water-in-Salt (WiS), son especialmente atractivos porque combinan las ventajas de los electrolitos acuosos (relativamente seguros y fáciles de manipular) con una ventana de estabilidad electroquímica superior a 3 V [1].

En este trabajo analizaremos la relación entre la nanoestructura y las propiedades de transporte de electrolitos WiS, mediante Dispersión de Neutrones de Bajo Ángulo (SANS), conductividad, difusión, viscosidad y números de transporte de tres sistemas de interés en el campo del almacenamiento de energía, utilizando las sales: bis (trifluorometanosulfonyl)imida de litio (LiTFSI) y trifluorometanosulfonato de litio (LiTf). En todas las soluciones, los electrolitos WiS muestran un pico de dispersión SANS que se ajustó con el modelo de Teubner-Strey [2] y da cuenta de una nanoestructuración con distancias características de aproximadamente 1 nm.

Las tendencias encontradas para los parámetros morfológicos nos llevaron a proponer una imagen de estas soluciones como canales nanométricos ricos en agua que penetran en una matriz 3D rica en aniones. Además, proponemos que el parámetro que domina la formación de tales heterogeneidades es la fracción volumétrica de sal. También se analizará el desacople preferencial de la movilidad iónica del litio de la viscosidad de la solución, que a su vez conduce a un elevado número de transporte de litio, y su relación con las nanoheterogeneidades. Comprender estos procesos es clave para optimizar el diseño de este nuevo tipo de electrolitos [3].



Perfiles de SANS para soluciones de LiTFSI de concentración entre 4 y 21 molal.

#### Referencias

- 1) Borodin, O. *et al.* *ACS Nano* **2017**, *11*, 10462–10471.
- 2) Teubner, M.; Strey, R. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 3195–3200.
- 3) Horwitz, G; Rodríguez, C; Steinberg, P; Burton, G; Corti, H. *Electrochim. Acta* **2020**, *359*, 136915



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS DE COMPOSITOS BASADOS EN POLI(3,4- ETILENDIOXITIOFENO)-DODECILBENCENSULFONATO y $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Matías Lanús M. E.<sup>1</sup>, Carlos Acha<sup>2</sup>, Fernando V. Molina<sup>1</sup>, P. Soledad Antonel<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

<sup>2</sup> Departamento de Física, Instituto de Física de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

m lanus@qi.fcen.uba.ar; acha@df.uba.ar; f molina@qi.fcen.uba.ar; sole@qi.fcen.uba.ar

**Introducción:** Los compositos basados en  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y poli(3,4-etilendioxitiofeno)-dodecilbencensulfonato (PEDOT-DBS) son materiales multifuncionales, en particular magnéticos y conductores eléctricos, interesantes por sus potenciales aplicaciones en electrónica orgánica, electrocatálisis y supercapacitores, entre otras [1-3].

**Resultados:** Se prepararon nanopartículas magnéticas (NPM) de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de distintos diámetros medios (4, 8 y 16 nm), mediante coprecipitación en medio básico variando la temperatura de síntesis y de digestión. Luego se obtuvieron por vía química compositos de PEDOT:DBS- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , empleando las NPM sintetizadas previamente. Se encontró que todos los materiales compuestos estudiados presentan una alta conductividad eléctrica. También se determinaron las curvas de histéresis magnética, la magnetización remanente isotérmica, la desmagnetización DC y la curva de primera magnetización. La magnetización de saturación ( $M_s$ ), la magnetización de remanencia ( $M_r$ ) y el campo coercitivo ( $H_c$ ) disminuyen al disminuir el tamaño de partícula. Además, al embeber a las NPM en el polímero, la  $M_s$  y  $M_r$  disminuyen respecto a lo obtenido para las NPM libres, mientras que el  $H_c$  permanece prácticamente inalterado. También se encontró que la interacción dipolar en los compositos es más intensa conforme disminuye el tamaño de las NPM. Finalmente, se estudió la respuesta magnetorresistiva de los materiales a temperatura ambiente y hasta un campo magnético aplicado de 7000 G. Se halló un comportamiento magnetorresistivo positivo y reversible con el campo en el caso del composito con NPM de mayor diámetro (16 nm). Para los compositos con NPM de menor diámetro (4 y 8 nm) no se detectó una respuesta magnetorresistiva apreciable.

**Conclusiones:** Fue posible preparar compositos basados en PEDOT-DBS y NPM de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y evaluar la influencia del diámetro medio de las NPM en las propiedades magnéticas y eléctricas del material, en particular el efecto en las interacciones dipolares entre las NPM en el composito. Se encontró también que la respuesta magnetorresistiva en el composito depende fuertemente del tamaño de las NPM. Esto sugiere que para observar una magnetorresistencia apreciable en este tipo de materiales se requiere de NPM de gran dureza magnética.

#### Referencias

- 1) Lanús M. E., M., *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 12, 6884–6895
- 2) Sen, P., *Electrochim. Acta* **2010**, 55 (16), 4677–4684
- 3) Shin, S., *Catal. Commun.* **2008**, 10 (2), 178–182



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN MAGNETITA Y POLI(3,4-ETILENDIOXITIOFENO)-DODECILBENCENSULFONATO: EFECTO DE LAS VACANCIAS Y EL ENVEJECIMIENTO EN LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS.

Matías Lanús M. E.<sup>1</sup>, Carlos Acha<sup>2</sup>, Fernando V. Molina<sup>1</sup>, P. Soledad Antonel<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

<sup>2</sup> Departamento de Física, Instituto de Física de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

m lanus@qi.fcen.uba.ar; acha@df.uba.ar; fmolina@qi.fcen.uba.ar; sole@qi.fcen.uba.ar

**Introducción:** Los materiales compuestos basados en magnetita y poli(3,4-etilendioxitiofeno)-dodecilbencensulfonato (PEDOT-DBS) son interesantes por sus propiedades eléctricas y magnéticas, y también por sus potenciales aplicaciones en bioelectrónica, absorción iónica, óptica no lineal, entre otras [1-3]. Es fundamental conocer y comprender las interacciones entre el polímero conductor y la magnetita, poco estudiadas hasta el momento, para así lograr potenciar dichas aplicaciones.

**Resultados:** Se obtuvieron por co-precipitación en medio acuoso y alcalino nanopartículas magnéticas (NPM) de  $\text{Fe(II)}_{1-x}\text{Fe(III)}_x\text{O}_4$ , con  $x = 0; 0,05; 0,15$  y  $0,30$ . Luego, las NPM fueron embebidas en una matriz de PEDOT:DBS mediante polimerización química *in situ*. Se realizó un estudio de las propiedades magnéticas empleando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Los materiales compuestos mantuvieron el comportamiento superparamagnético propio de las NPM empleadas en su preparación. La incorporación de polímero redujo notablemente la magnetización de saturación ( $M_s$ ) relativa a la masa total de material. Además, se halló que la reducción en la  $M_s$  era menor para los materiales compuestos preparados con NPM con vacancias en Fe(II). A su vez, la  $M_s$  relativa a la masa magnética de los materiales compuestos fue notablemente mayor a la esperada teóricamente. Además, se estudió la estabilidad de las NPM y de los materiales compuestos en el tiempo, por exposición a una atmósfera de aire. Para ello se evaluó el deterioro por acción del aire de todos los materiales sintetizados, luego de 1 mes y de 10 meses de preparados los mismos. Se halló que el polímero protege a las NPM, reteniendo en mayor medida las propiedades magnéticas originales de cada uno de los materiales.

**Conclusiones:** Las variaciones en la  $M_s$  de los materiales compuestos y su dependencia con las vacancias en Fe(II) en las NPM sugieren la existencia de una interacción entre las NPM y el polímero, que afecta a las propiedades magnéticas y eléctricas. El efecto de las vacancias sugiere que el Fe(II) tiene un papel preponderante en dichas interacciones. La mejora en la estabilidad de las NPM al embeberlas en la matriz polimérica es alentadora desde el punto de vista de las aplicaciones.

#### Referencias

- 1) Lanús M. E., M., *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 12, 6884–6895
- 2) Wu, Q., *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 1572-1580
- 3) Li, Y., *J. Alloys and Compounds* 509 (2011) 4104-4107



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE POLIMORFISMO EN CERÁMICOS DE $ZrO_2-Sc_2O_3$ Y $ZrO_2-Sc_2O_3-Y_2O_3$

Contini Vanesa<sup>1</sup>, Carrizo Melina<sup>2</sup>, Suarez Gustavo<sup>3</sup>, Lamas Diego<sup>2</sup> y Larralde Ana<sup>2</sup>

<sup>1</sup> CENIIT UNLaR, Luis de la Fuente s/n, La Rioja Capital, Pcia de La Rioja, Argentina.

<sup>2</sup> Laboratorio de Cristalografía Aplicada, ITECA, ECyT-UNSAM/CONICET, Campus Miguelete, Edificio Labocluster, Av. 25 de mayo 1169, (1650) San Martín, Pcia de Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup> CETMIC, CIC-CONICET, Camino Centenario y 506, M.B. Gonnet, Pcia de Buenos Aires, Argentina.

alarralde@unsam.edu.ar

#### Introducción

A presión ambiente, la circonia ( $ZrO_2$ ) presenta tres polimorfos: la fase monoclinica (estable a  $T < 1100$  °C), la fase tetragonal (estable a  $T < 1170$  °C) y la cúbica (obtenida a  $T > 2370$  °C). Éstas dos últimas presentan excelentes propiedades mecánicas y electroquímicas respectivamente. Los cerámicos de circonia estabilizada en fase cúbica con óxidos divalentes o trivalentes tienen gran interés como electrolito sólido de ión óxido para sensores de oxígeno, bombas de oxígeno, electrolizadores de óxido sólido y celdas de combustible de óxido sólido. Al introducir cationes dopantes como  $Sc^{3+}$  o  $Y^{3+}$ , éstos reemplazan al  $Zr^{4+}$  en la estructura generando vacancias de  $O^{2-}$  y alterando la estabilidad de la fase cristalina. Las propiedades de transporte iónico y la estabilidad de los electrolitos basados en  $ZrO_2$  dependen fuertemente de la concentración y tipo de dopante. El caso de la incorporación de escandio ( $Sc_2O_3$ ) como dopante es particularmente interesante y complejo, porque la fase cúbica presenta una mayor conductividad iónica en comparación con cualquier otro, pero dicha fase deja de ser estable a temperatura ambiente porque aparecen nuevos polimorfos de estructura romboédrica ( $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ ). Se ha encontrado que la fase cúbica se puede estabilizar agregando un óxido adicional como  $Y_2O_3$  o  $CeO_2$  como codopante.

En este trabajo, se presenta un análisis por difracción de rayos X de polvos (DRX) de muestras cerámicas densas de  $ZrO_2-10$  %molar  $Sc_2O_3$  (10ScSZ) y de  $ZrO_2-10$  %molar  $Sc_2O_3-1$  %molar  $Y_2O_3$  (1Y10ScSZ) obtenidas por molienda mecánica y sinterizado a alta temperatura, en distintas condiciones.

#### Resultados y Conclusiones

El análisis cualitativo de los datos de DRX indicó que la fase cúbica deseada se puede estabilizar a temperatura ambiente en las muestras con 1Y10ScSZ mediante una molienda de 30 ó 60 minutos y un sinterizado a 1200 °C o temperatura superior. En cambio, las muestras de 10ScSZ presentaron la fase romboédrica  $\beta$ , que tiene pobres propiedades electroquímicas.

#### Referencias

[1] Liu T. *et al.*, *Ionics*, **2016**, 12, 2249-2262.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### LA IMPORTANCIA DE LA GEOMETRÍA: INCREMENTO EN LA GENERACIÓN DE ENERGÍA AZUL EN NANOCANALES *TRACK-ETCHED* CON FORMA DE BALA

**G. Laucirica<sup>1\*</sup>, A. G. Albesa<sup>1</sup>, M. E. Toimil-Molares<sup>2</sup>, C. Trautmann<sup>2,3</sup>, W. Marmisollé<sup>1</sup>, O. Azzaroni<sup>1</sup>**

1 Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) – Departamento de Química – Facultad de Ciencias Exactas – Universidad Nacional de La Plata (UNLP) – CONICET, Diagonal 113 and 64 –La Plata (1900) Argentina.

2 GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, 64291 Darmstadt, Germany.

3 Technische Universität Darmstadt, Material-Wissenschaft 64287 Darmstadt, Germany

\*[gregoriolaucirica@inifta.unlp.edu.ar](mailto:gregoriolaucirica@inifta.unlp.edu.ar)

#### Introducción

La diferencia de concentración de sal entre dos efluentes puede aprovecharse para la generación de energía eléctrica mediante el uso de membranas selectivas al pasaje de iones en un mecanismo que se conoce como electrodiálisis inversa (RED). En particular, las membranas poliméricas conteniendo nanocanales asimétricos tienen varias ventajas en dispositivos basados en RED.<sup>1</sup> Sin embargo, el efecto de las características geométricas del nanocanal sobre el rendimiento en la conversión ha sido escasamente estudiado.<sup>2</sup>

#### Resultados

En este marco, estudiamos la performance en conversión de energía de nanocanales poliméricos de distintos tamaños con forma de bala. Luego de optimizar las diferentes variables experimentales, obtuvimos una potencia de aproximadamente 80 pW.<sup>3</sup> Además, se desarrolló un estudio exhaustivo sobre el impacto de las condiciones de pH, concentración de sal y el tamaño de los canales sobre la potencia generada. Por último, con el fin de incrementar la energía obtenida a pH ácido, se modificaron los canales con el polímero electroactivo, polianilina. De esta forma, se obtuvo un incremento del 100% respecto a la respuesta obtenida en canales prístinos.<sup>4</sup>

#### Conclusiones

Los resultados exhibidos superan ampliamente a los obtenidos a través de la utilización de otras geometrías como la cónica, cilíndrica y de embudo. Por otro lado, en pos de maximizar la potencia, resulta necesaria la optimización de parámetros tales como la concentración de electrolito, el pH, el tamaño del canal, etc. Finalmente, la integración de polianilina permitió el incremento del rendimiento a pH ácido.

#### Referencias

- 1) G. Xie, L. Wen and L. Jiang, *Nano Res.*, **2016**, 9, 59–71.
- 2) K. Xiao, L. Jiang and M. Antonietti, *Joule*, **2019**, 3, 2364–2380.
- 3) G. Laucirica, A. G. Albesa, M. E. Toimil-Molares, C. Trautmann, W. Marmisollé and O. Azzaroni. *Nano Energy*, **2020**, 71, 104612.
- 4) G. Laucirica, A. M. E. Toimil-Molares, C. Trautmann, W. Marmisollé and O. Azzaroni. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12, 28148–28157.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### COMPOSITOS ELASTOMERICOS CON NANOPARTICULAS PIEZOELECTRICAS INTERCONECTADAS 3D

Levy Ivana K.<sup>1\*</sup>, Owusu Francis<sup>2</sup>, Larralde Ana<sup>3</sup>, Povse Vicente<sup>1</sup>, López Fernández M. Paula<sup>4</sup>, Opris Dorina<sup>2</sup>, Negri Martín<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INQUIMAE- DQIAQF-CONICET-UBA, CABA, Argentina.

<sup>2</sup> EMPA, Dubendorf, Suiza.

<sup>3</sup> Laboratorio de Cristalografía Aplicada, ECyT, UNSAM, Bs. As., Argentina.

<sup>4</sup> IBBEA-DBBE-CONICET-UBA, CABA, Argentina.

\*ivanaklevy@gmail.com.ar

**INTRODUCCION.** El objetivo del trabajo es la obtención de compositos con esqueletos 3D de nanopartículas (nps) piezoeléctricas en una matriz elastomérica, para su uso en electrónica flexible. La interconexión 3D de nps permite una mayor eficiencia en la transferencia del estrés mecánico, aumentando así la respuesta piezoeléctrica.

Se presenta la síntesis de nps cerámicas piezo y ferroeléctricas (óxidos de Zn, Co-Fe, Bi-Fe y Bi-Y-Fe), la preparación de los compositos y la caracterización de los sistemas. Se utilizó hidroxietilcelulosa como molde 3D para formar el esqueleto de nps sobre las fibras de celulosa. Una vez dispersas las nps en soluciones acuosas de celulosa, las soluciones son liofilizadas para eliminar el agua. Luego se procede a la eliminación térmica de la celulosa y sinterizado de las nps. Finalmente, el esqueleto 3D de nps obtenido se infiltra en vacío con un polímero elastómero (PDMS). La caracterización incluye SEM, TGA, espectroscopia de impedancia y curvas de ferroelectricidad.

**RESULTADOS.** Mediante SEM se comprobó que la celulosa presenta adheridas las nps en su superficie. Por TGA se verificó la total eliminación del molde en la primera etapa del proceso térmico, el cual se optimizó en cada composito para lograr, luego de la eliminación del molde, la sinterización. La estructura de conexión de nps se observó por SEM luego de este proceso, comprobándose que fue conservada en 3D. El material se infiltró con PDMS, y luego fue curado, resultando en compositos PDMS-nps altamente flexibles. El grado de infiltración estimado por TGA fue del orden de 50 % p nps/p PDMS. Al presente se busca comparar las propiedades dieléctricas de estos compositos 3D con las de aquellos formados por nps dispersas en matrices de PDMS.

**CONCLUSIONES.** Se logró exitosamente el proceso de liofilización, descomposición, sinterizado e infiltración. Se comparará la respuesta eléctrica de estos compositos 3D con la de compositos convencionales.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PELÍCULAS INSOLUBLES A BASE DE $\beta$ GLUCANOS

Danilo M. Llanos, Eduardo A. Takara, Nelio A. Ochoa y Cristian O. Illanes.  
UNSL-INFAP CONICET, Ejército de los Andes 950, Bloque 3, 2<sup>do</sup> piso.  
coillan@unsl.edu.ar

#### Introducción

Debido a la disminución de los recursos combustibles fósiles y al aumento de la demanda de materiales ecológicos, existe un amplio esfuerzo para desarrollar materiales biodegradables con propiedades similares a los plásticos convencionales, a partir de recursos sostenibles para diferentes aplicaciones <sup>[1]</sup>. Esto hace a los  $\beta$ -glucanos ( $\beta$ G) un polímero con potencial interés en el campo de las películas <sup>[2]</sup>. Sin embargo, los procesos de extracción y purificación de los  $\beta$ G requieren elevadas inversiones, siendo uno de los principales factores limitantes para la aplicación industrial de estos polisacáridos <sup>[3]</sup>. Una alternativa a esta problemática es la obtención de concentrados de  $\beta$ -glucanos (C $\beta$ G), de modo tal que la extracción no fuera llevado a un alto grado de purificación. El presente trabajo estudia la extracción y concentración de concentrados de  $\beta$ -glucanos para la preparación de películas puras o combinadas con alginato. Estudiando las propiedades mecánicas y físico químicas de las películas obtenidas.

#### Resultados

La extracción y concentración del C $\beta$ G, fue lograda con éxito modificando ciertos parámetros del método propuesto por Smiderle <sup>[4]</sup>. Lográndose una leve mejora en los rendimientos extractivos (15 %) en comparación al método original. Los parámetros óptimos de la extracción de C $\beta$ G fueron una temperatura de 90 °C, un tiempo de extracción de 8 horas y una relación de volumen de 1 en 10, obteniéndose un rendimiento del 2,3%. El C $\beta$ G obtenido fue caracterizado mediante ensayos de viscosimetría y espectrofotometría Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Los datos obtenidos muestran que C $\beta$ G se comporta como un fluido no newtoniano de carácter pseudoplástico, en cuanto al análisis por medio de FTIR se puede ver claramente la presencia de las bandas características correspondientes al  $\beta$ -glucano, demostrando la presencia mayoritaria de este compuesto en el extracto obtenido. El C $\beta$ G fue utilizado para generar películas por medio de la técnica de evaporación de solvente, obteniéndose materiales altamente quebradizos y frágiles. Mientras que el C $\beta$ G combinado con alginato de sodio (C $\beta$ G/Alg) muestra películas menos deformables y más resistentes a la tracción. Para insolubilizar las C $\beta$ G/Alg fueron entrecruzadas con glutaraldehído y calcio, mostrando un índice de hinchamiento en el rango de 100 a 250%.

#### Conclusiones

Las modificaciones propuestas disminuyeron de manera notable la utilización de reactivos de elevado costo y permitieron ubicar el trabajo dentro de los parámetros permitidos de la química verde. Además, las películas obtenidas fueron fácilmente modificadas, mostrando ser una herramienta prometedora para diversas aplicaciones.

#### Referencias

- 1) Mohamed, S.A. y col. *Polímeros de carbohidratos*, **2020**, 238, 116-178.
- 2) Peltzer, M. y col. *Current Organic Chemistry*, **2018**, 22(12), 1249-1254.
- 3) Razzaq, H. A y col. *Food Hydrocolloids*, **2016**, 276-283.
- 4) Smiderle, F.R., *Carbohydrate*, **2013**, 94, 91-90.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ANÁLISIS Y COMPARACIÓN ENTRE DISTINTOS MÉTODOS DE SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES INTERCALADOS CON CIPROFLOXACINA

Lopez Nicolas<sup>1</sup>, Luengo Carina<sup>1</sup> y Avena Marcelo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET.  
Bahía Blanca, Av. Alem 1253  
nicolas.lopez@uns.edu.ar

**Introducción:** Los hidróxidos dobles laminares (HDL) se consideran una de las matrices inorgánicas más prometedoras para la distribución en medios biológicos de drogas farmacéuticas debido a su baja toxicidad, alta capacidad de reserva y elevada captación celular. La estructura de los HDL se basa en una red bidimensional plana compuesta de láminas de hidróxidos de iones metálicos di y trivalentes <sup>(1)</sup>. La sustitución isomórfica de algunos iones divalentes por iones trivalentes da lugar a una carga positiva residual en la red, la cual es balanceada con aniones intercambiables y moléculas de agua colocadas en el espacio interlaminares. Estos compuestos tienen la fórmula general  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ , donde  $M^{2+}$  es el ion metálico divalente,  $M^{3+}$  es el ion metálico trivalente, y  $A^{n-}$  es el anión. Debido a su capacidad de intercambio aniónico, los HDL pueden intercalar compuestos farmacéuticos cargados negativamente, permitiendo la posterior liberación controlada de los mismos. El objetivo de este trabajo fue utilizar diversos métodos de síntesis para obtener HDL intercalados con el antibiótico ciprofloxacina y analizar en cuál de estos métodos se obtienen mejores resultados (intercalación, relación fármaco/HDL, cinéticas de liberación).

**Experimental y Resultados:** Se utilizaron tres métodos de síntesis de HDL de Mg y Al: coprecipitación, intercambio iónico y reconstrucción. Todos los métodos fueron realizados con la misma concentración inicial de fármaco y en una misma proporción con respecto a las cantidades de Mg y Al. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por DRX, SEM y TEM. Los resultados revelaron que el fármaco se intercaló en el HDL en todas las síntesis, pero en los métodos de coprecipitación y reconstrucción se obtuvieron también impurezas formadas por complejos entre los iones  $Mg^{2+}$  y el antibiótico. Debido a ello, se decidió completar la caracterización y el estudio cinético de liberación de la droga solo en la muestra obtenida por intercambio iónico. Las técnicas de caracterización llevadas a cabo comprenden: espectroscopía IR, potencial zeta, calorimetría diferencial de barrido/termogravimetría, análisis elemental, cinéticas de disolución del material (seguidos a través de la medición de Mg) y cinéticas de liberación del fármaco a distintos valores de pH fisiológico (1,2-4,5-6,8 y 7,4).

**Conclusiones:** De los tres métodos realizados para la síntesis de este nanocompuesto el método de intercambio iónico es el más indicado ya que no se observan impurezas (complejos Mg-Ciprofloxacina) en la caracterización, aunque las cinéticas de liberación/disolución indicaron que la mayor cantidad del fármaco se encuentra adsorbido sobre la superficie del sólido. Si bien no se intercaló un gran porcentaje del fármaco, se destaca una gran capacidad adsorptiva del HDL ya que la relación fármaco/HDL es alta.

**Referencias bibliográficas:**

1) Rives, V., Nova Science Publisher, 2001. ISBN 978-1-61209-289-8



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### “Integración Supramolecular de Nanocristales de MOF y Polímeros Conductores para Aplicaciones Electroquímicas”

Ana P. Mártire<sup>1\*</sup>, Gustavo M. Segovia<sup>1</sup>, Omar Azzaroni<sup>1</sup>, Matías Rafti<sup>1</sup> y Waldemar Marmisollé<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) – Departamento de Química – Facultad de Ciencias Exactas – Universidad Nacional de La Plata (UNLP) – CONICET, Diagonal 113 and 64 –La Plata (1900) Argentina.

\* anapaula.martire@gmail.com

Una de las reacciones tecnológicamente más importantes vinculadas a la generación de energía es la reacción de reducción de oxígeno (ORR). En las últimas décadas han surgido alternativas interesantes para el desarrollo de plataformas electrocatalíticas que buscan suplir la necesidad de recurrir exclusivamente al uso de metales nobles<sup>1</sup>. Varios autores han demostrado que polímeros conductores pueden actuar como catalizadores poliméricos de la ORR<sup>2</sup>. Además, uno de los mayores desafíos para la optimización de dispositivos para conversión de energía electroquímica, es el de aumentar la disponibilidad de oxígeno en las cercanías de los centros catalíticos. Una de las alternativas recientemente exploradas es la inclusión de materiales microporosos denominados MOFs (o Redes Metal Orgánicas) con capacidad de preconcentración de O<sub>2</sub> en las arquitecturas interfaciales electroactivas de ensamblados con polímeros conductores<sup>3</sup>.

En este trabajo se exploró la construcción de ensamblados capa-a-capla (LbL) usando nanocristales de ZIF-8 modificados con hidrocloreuro de polialilamina (PAH) cambiando con polianilina dopada de poliestirensulfonato de sodio (PANI-PSS).

El ensamblado obtenido resultó estar interconectado eléctricamente y ser estable electroquímicamente en medio neutro. Se observó un incremento en la corriente de la ORR por la presencia del ZIF-8 debido a su adsorción selectiva de oxígeno. Se evaluó la eficiencia del ensamblado LbL nanoestructurado frente a la mezcla directa de los componentes agregados sobre el electrodo.

Se comprobó la viabilidad de fabricar films delgados con estos componentes por ensamblado LbL con procedimiento de trabajo muy simple. Se demostró que el efecto sinérgico entre la PANI y el ZIF-8 produce una electrocatalisis de la ORR en medio neutro. De este modo, se ha descubierto una alternativa potente en la fabricación de superficies electroactivas basadas en MOF.

#### Referencias

- 1) A. A. Gewirth, J. A. Varnell and A. M. Diascro, *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 2313–2339.
- 2) L. Doubova, G. Mengoli, M. M. Musiani and S. Valcher, *Electrochim. Acta*, **1989**, 34, 337–343.
- 3) M. Rafti, W. A. W. A. Marmisollé and O. Azzaroni, *Adv. Mater. Interfaces*, **2016**, 3, 1600047.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Caracterización de partículas de Pt encapsuladas en la zeolita NaA

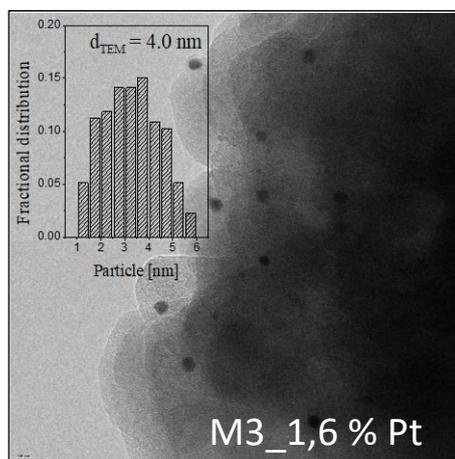
Martínez Galeano, Yohana<sup>1</sup>, Ramallo López, José <sup>2</sup>, Cornaglia, Laura <sup>1</sup>, Tarditi, Ana

ymartinez@fiq.unl.edu.ar

**Introducción:** El encapsulado de nanopartículas metálicas en diferentes estructuras zeolíticas permite la obtención de catalizadores con alta dispersión, previniendo la sinterización y/o envenenamiento de las partículas. Además, en función del tipo de estructura cristalina seleccionada se pueden obtener elevadas selectividades aprovechando el tamaño de sus poros. En el presente trabajo, catalizadores PtNaA con diferente contenido metálico fueron caracterizados con el objetivo de elucidar la localización y/o especiación de las partículas de Pt en la estructura de la zeolita. Los catalizadores fueron sintetizados mediante el método de encapsulado y evaluados en la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) presentando una alta conversión y 100 % de selectividad a H<sub>2</sub>, además de una elevada estabilidad.

**Resultados:** Con el objetivo de determinar la ubicación y estado de oxidación de las partículas de Pt, los catalizadores fueron caracterizados mediante diferentes técnicas (DRX, FRX, TEM, XPS, quimisorción de H<sub>2</sub>, EXAFS y adsorción de CO + FTIR). Mediante DRX se confirmó la formación de la fase zeolítica deseada, sin observarse señales correspondientes a especies de Pt. Por otra parte, por TEM se determinaron tamaños de partícula de Pt entre 2 y 4 nm, mayores que el tamaño de los poros (~0,4 nm). En todos los catalizadores obtenidos por el método de encapsulado, el contenido superficial de Pt (XPS) fue significativamente menor comparado con el contenido volumétrico (FRX), lo cual indicó que las partículas de Pt se ubican preferencialmente en el interior de la estructura cristalina. El empleo de EXAFS y adsorción de CO seguida de FTIR permitió conocer el entorno y estado de oxidación de las partículas. A partir de los espectros de FTIR del CO adsorbido, se observó que la muestra con mayor contenido de Pt presentó únicamente especies Pt<sup>0</sup>; mientras que las demás presentaron especies Pt<sup>+2</sup> y Pt<sup>0</sup>; adicionalmente, se observó la presencia de bandas de CO adsorbido a bajas frecuencias asociadas a partículas de Pt ubicadas en los poros de la zeolita y con una fuerte interacción con el soporte, lo cual está estrechamente relacionado con los resultados obtenidos mediante EXAFS.

**Conclusiones:** A partir de la combinación de diferentes técnicas de caracterización se determinó el estado de oxidación y la ubicación preferencial de las partículas de Pt encapsuladas en la zeolita NaA.



**Figura 1.** Imagen TEM del catalizador con 1,6 % de contenido metálico.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS DE ZEOLITAS A PARTIR DE DIATOMITAS RESIDUALES DE OPERACIONES DE FILTRACIÓN INDUSTRIAL

Paola Massa<sup>1</sup>, Vanesa Fuchs<sup>1</sup>, Patricia Haure<sup>1</sup>, Laura Fasce<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Av. Colón 10850, B7606WV, Mar del Plata, Argentina.  
pamassa@fi.mdp.edu.ar

**Introducción.** Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos micro-porosos que tienen importantes aplicaciones debido a sus excelentes propiedades para el intercambio iónico, la adsorción y la catálisis. Las diatomitas son materiales que, por su contenido de Si y Al, resultan precursores atractivos para la síntesis de zeolitas. La industria de bebidas consumibles, especialmente la cervecera, desecha un gran volumen de diatomitas en las operaciones de filtrado. Dada la disponibilidad de este residuo, así como el impacto que tendría su valorización, en este trabajo se propone sintetizar zeolitas a partir de diatomitas residuales. Si bien se ha documentado el uso de diatomitas naturales como precursores, no se han encontrado antecedentes que empleen diatomitas industriales residuales. Principalmente, la estructura cristalina de las diatomitas usadas como medios filtrantes difiere de la de las naturales por los tratamientos térmicos que se les realizan para mejorar sus propiedades filtrantes. En la síntesis de zeolitas, la alcalinidad, la temperatura, el tiempo de reacción, la relación líquido/sólido y el tipo de precursor determinan la textura, la estructura cristalina, la relación Si/Al y las propiedades de la zeolita resultante.

**Resultados.** A partir de muestras de lodos provistas por la empresa Milton S.A., se realizaron una serie de pre-tratamientos de secado (100°C) y regeneración por calcinación (550°C) para eliminar humedad y materia orgánica. Mediante ensayos termogravimétricos (TGA), difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), microscopía óptica y análisis de imágenes, se comprobó que la estructura cristalina de la sílice en las diatomitas regeneradas (DTR) es mayoritariamente cristobalita y que la calcinación no altera la estructura cristalina ni la distribución de tamaños de las partículas. Luego, se evaluaron estrategias de disolución de DTR en medio alcalino con ayuda de ultrasonido para activar el precursor para su posterior zeolitización. En base al alto contenido de Si de las DTR (relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=31.5$ , según XRF), se probó la síntesis hidrotérmica con agregado de sulfato de aluminio y alcalinidad controlada ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.9$ ). Se realizaron procedimientos de síntesis en estufa y/o placa calefactora usando sistemas abiertos y un reactor autoclave a presión autógena, variando la temperatura y el tiempo de cada etapa de la síntesis. Los materiales obtenidos se caracterizaron por XRD.

**Conclusiones.** Las diatomitas residuales contenidas en los lodos pudieron ser regeneradas y disolverse para ser utilizadas como precursores de síntesis. Se lograron sintetizar a 100°C mezclas de zeolitas conteniendo faujasita y sodalita. Se continúa trabajando en optimizar el procedimiento de síntesis de estas zeolitas, especialmente para los tipos de faujasita ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\approx 2-15$ ), de modo de mejorar la reproducibilidad, el rendimiento y la pureza del producto obtenido.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTABILIDAD TÉRMICA DE $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ SINTETIZADO POR PRECIPITACIÓN

Mendoza Joana<sup>1</sup>, Pierini Beatriz<sup>2</sup> y Alconchel Silvia<sup>3</sup>.

Química Inorgánica II, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOM Santa Fe, Argentina.

salconchel@fiq.unl.edu.ar

**Introducción.** Los ortofosfatos de tierras raras integran una gran familia de compuestos con aplicación en diversos materiales luminiscentes y como posibles medios de disposición de desechos nucleares. Entre las formas cristalinas que se pueden preparar, se destaca la variante *rabdozano* por su rol como fase precursora de nanoestructuras *monacita*. La existencia de un entorno acuoso y los tratamientos a baja temperatura son esenciales para formar este tipo de monofosfatos, tal como se confirmó en un trabajo previo [1]. Asimismo, un grado de hidratación variable ( $n\text{H}_2\text{O}$ ) puede dar origen a diferentes estructuras *rabdozano* [2], las cuales anteceden a la transformación hacia la fase *monacita*.

Como parte de un estudio de síntesis y luminiscencia de nanoestructuras de  $\text{LaPO}_4$  *monacita* dopadas con  $\text{Eu}^{3+}$ , en este trabajo se extiende la preparación previa de  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  por precipitación, incluyendo tratamientos térmicos en mufla a diferentes temperaturas. Para el análisis de los sólidos obtenidos se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: análisis termogravimétrico y diferencial (TGA/SDTA), calorimetría de barrido diferencial (DSC), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

**Resultados y Conclusiones.** El análisis por XRD indicó que la estructura *rabdozano*, identificada en el precipitado seco, se retiene hasta 500 °C. La transformación hacia la fase *monacita* se detectó en el rango de 600-800 °C. Los espectros FTIR fueron consistentes con la transición de fase. Estos resultados se confirmaron además con el análisis TGA/SDTA, mediante la detección de una débil señal SDTA exotérmica sin cambio de masa a ~ 700 °C. La deshidratación de  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n > 1$ ) se produjo en al menos tres etapas endotérmicas y a temperaturas inferiores a 400 °C, conforme a los perfiles DTG/DSC. Cada etapa estaría correlacionada con la secuencia propuesta por Mesbah et al. [2], incluyendo además la eliminación de agua adsorbida a baja temperatura. Un análisis más minucioso de los registros XRD, caracterizados por picos anchos y de baja intensidad, sería necesario para distinguir los diferentes monofosfatos con estructura *rabdozano*, que persisten hasta 500 °C.

#### Referencias

- 1) Mendoza, J., **2019**, XIII EJI de la UNL, Ciencias Exactas, Química.
- 2) Mesbah, A., *Cryst. Growth Des.*, **2014**, 14, 5090-5098.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PEDOT-N UN POLÍMERO CONDUCTOR CATIONICO, SOLUBLE EN AGUA, VERSÁTIL PARA SU APLICACIÓN EN BIOELECTRÓNICA

Daniela Minudri<sup>1</sup>, Daniele Mantione<sup>2</sup>, Antonio Dominguez-Alfaro<sup>3</sup>, Sergio Moya<sup>4</sup>, Eliana Maza<sup>4</sup>, Christian Bellacanzone<sup>5</sup>, Maria Rosa Antognazza<sup>5</sup>, and David Mecerreyes<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados IITEMA-CONICET.

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), Université de Bordeaux, France.

<sup>3</sup> POLYMAT University of the Basque Country UPV/EHU, San Sebastian, España.

<sup>4</sup> Soft Matter Nanotechnology laboratory CIC biomaGUNE, San Sebastian, España

<sup>5</sup> Center for Nano Science and Technology @PoliMi, Istituto Italiano di Tecnologia, Milano, Italy.  
dminudri@exa.unrc.edu.ar

**Introducción:** El poli (3,4-etilendioxitiofeno) conocido como PEDOT es actualmente uno de los polímeros conductores más populares en el campo de la optoelectrónica debido a su gran variedad de aplicaciones comerciales (OLED, OPV, entre otros). Es también, el polímero conductor con mayores perspectivas en el campo emergente de la bioelectrónica debido a sus características (conductividad mixta, estabilidad, y biocompatibilidad). Además de sus excelentes propiedades y disponibilidad comercial, su éxito se debe a la capacidad de formar soluciones acuosas o dispersiones estabilizadas aniómicamente. Sin embargo, la carga aniónica limita, por ejemplo, su interacción con biomoléculas cargadas aniómicamente como ADN / ARN, la mayoría de las proteínas a pH fisiológicos, etc. En este trabajo se muestra una versión de PEDOT soluble en agua, que se estabiliza catiónicamente,<sup>1</sup> obtenido a partir de la copolimerización oxidativa de EDOT-amonio que da lugar a co-polímeros PEDOT-N

**Resultados:** Los estudios espectroscópicos (UV, FTIR) de los co-polímeros obtenidos muestran las propiedades características de PEDOT como absorbancia en UV y la banda de bipolaron. Se realizaron medidas electroquímicas y de conductividad eléctrica. Las películas obtenidas fueron analizadas con técnicas microscópicas (TEM y SEM) y demostraron que los co-polímeros con mayor porcentaje de PEDOT-N tienen superficies más homogéneas. Además, las películas PEDOT-N presentaron una buena biocompatibilidad en presencia de la línea celular HEK293, derivada de riñón de embrión humano.

#### Conclusiones:

La solubilidad en agua de PEDOT-N y su naturaleza catiónica proveen al material una gran versatilidad de procesamiento, que fue demostrado al obtener películas delgadas, mediante la técnica de ensamblaje capa por capa como así también hidrogeles conductores. Esta capacidad de procesamiento variado junto con la biocompatibilidad convierte a PEDOT-N en un material con potencial aplicación en bioelectrónica.

#### Referencias

- 1) F. Bella, L. Porcarelli, D. Mantione, C. Gerbaldi, C. Barolo, M. Grätzel, D. Mecerreyes, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 1485



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INFLUENCIA DEL pH EN NANOFIBRAS DE EUDRAGIT L100-55 CARGADO CON AGENTES TERAPÉUTICOS PARA SU EVALUACIÓN COMO SISTEMA DE LIBERACIÓN CONTROLADA.

Miranda-Calderón, Laura Gabriela<sup>1</sup>; Arruebo, Manuel<sup>2</sup>; Mendoza, Gracia<sup>3</sup>; Irusta, Silvia<sup>4</sup>.

Laumiranda270@gmail.com<sup>1</sup>, arruebom@unizar.es<sup>2</sup>, graciamedoza@gmail.com<sup>3</sup>, sirusta@unizar.es<sup>4</sup>

Existe una amplia variedad de polímeros que por sus propiedades únicas y respuestas controlables pueden ser usados en diversas aplicaciones, desde materiales estructurales hasta la biomedicina, siendo muy interesante la posibilidad de la liberación de fármacos de manera controlada. Entre estos materiales destacan los polímeros inteligentes que son aquellos que desencadenan una respuesta específica ante estímulos externos, ya sea físicos tales como exposición a campos magnéticos y/o eléctricos o a diferentes condiciones en el entorno químico, por ejemplo, diferencias en el pH, cargas iónicas o presencia de ciertos compuestos. En este trabajo se muestra la fabricación, a través de la técnica de electrohilado, de un parche polimérico a base de Eudragit L100-55 que cuenta con carga positiva óptima para su adhesión a superficies biológicas sin manifestación de efectos tóxicos. Este parche se obtiene cargado con diferentes agentes farmacéuticos: un antibiótico, un componente mayoritario presente en algunos aceites esenciales y un antiséptico, para su evaluación como agentes de liberación controlada en soluciones que simulan diferentes condiciones en heridas epiteliales con el objetivo de reducir las posibilidades de infección cutánea en la herida abierta y reducir la inflamación. La caracterización de los parches terapéuticos se llevó a cabo utilizando diferentes técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar morfología y diámetro promedio de las nanofibras; espectroscopia RAMAN y FTIR, que permitieron determinar la distribución del agente terapéutico en la matriz polimérica y las interacciones entre los grupos funcionales de las diferentes muestras respectivamente. La liberación de los fármacos se llevó a cabo en tres tipos de buffers (pH 5.5, 7.4, 8.2) que corresponden a piel sana, piel lacerada y herida infectada. Monitoreando la absorción de las moléculas liberadas del parche a través de espectroscopía UV-Vis, se obtuvieron los distintos perfiles de liberación encontrando que los parches son susceptibles a su uso como agentes de liberación dependiente del pH. La concentración mínima inhibitoria y concentración máxima bactericida fueron determinadas mediante pruebas microbianas estándar de diluciones decimales en placa frente a bacterias Gram-positivas (*S. aureus*) y Gram-negativas (*E. coli*). Los resultados de la caracterización muestran fibras con diámetro homogéneo (302-450nm), además, las moléculas de los fármacos no presentan alteración debido al procesamiento. En los perfiles de liberación de los parches mínimas respuestas fueron observada con respecto al aceite esencial (2%) mientras que con el antibiótico y el antiséptico se observa una liberación del 100% de acuerdo al pH del medio.

#### Referencias

- 1) Joshi M. Role of eudragit in targeted drug delivery. *Int J Curr Pharm Res* **2013**; 5:58-62.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SEGUIMIENTO DE LA DECARBONATACIÓN DE UN HORMIGÓN IGNÍFUGO POR FTIR Y DRX.

Mocciaro Anabella<sup>1</sup>, Tironi Alejandra<sup>2</sup> y Scian Alberto<sup>1,3</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC-CONICET-CICPBA), Con. Centenario y 506, Manuel B. Gonet, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> Facultad de Ingeniería, CIFICEN (CONICET, CICPBA, UNCPBA), Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional De La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

anamocciaro@cetmic.unlp.edu.ar

**Introducción:** El estudio de materiales para la protección pasiva de las estructuras metálicas ante la acción del fuego es de gran interés por los riesgos estructurales que surgen por la pérdida de resistencia mecánica del acero al aumentar la temperatura. La función de estos materiales protectores es ralentiza o evitar la propagación del fuego y minimizar los efectos del mismo<sup>1</sup>. Los materiales en su composición contienen áridos con propiedades aislantes y áridos que se descomponen con reacciones endotérmicas durante su calentamiento y liberan agua y/o dióxido de carbono como subproductos<sup>2</sup>.

En este trabajo se estudia el efecto del aumento de la temperatura sobre dos hormigones ignífugos elaborados con diferentes fuentes de carbonatos (dolomita y calcita) por dos técnicas de caracterización: difracción de rayos X (DRX) con cuantificación por el método de Rietveld y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Para esto se realizaron hormigones con un 25% cemento de aluminato de calcio (CAC) y un 75% de áridos y se trataron térmicamente a 110, 600, 800 y 1000 °C.

**Resultados y Conclusiones:** El uso conjunto de ambas técnicas permitió determinar la modificación de las fases mineralógicas en hormigones ignífugos durante el tratamiento térmico. En las muestras tratadas a 1000 °C se observó la presencia de una banda en el espectro FTIR a aproximadamente 3641 cm<sup>-1</sup> asociada a la vibración O-H del hidróxido de calcio, fase cristalina que no se identificó por DRX. Esto indica la importancia del uso de FITR como complemento de DRX para la identificación de fases presentes en baja proporción. Los resultados obtenidos permiten seleccionar a la calcita como mejor fuente para la generación de CO<sub>2</sub>, gas supresor de llama, debido a que el rango en el cuál se libera este gas posibilitaría la formación de fases que contribuyen en la resistencia mecánica del hormigón.

#### Referencias

- 1) Formosa, L., Chimenos, J.M., Lacasta, A.M., Haurie L., Rosell J.R., *Cem Concr Compo. United Kingdom* **2011**, 41 (2), 191-196.
- 2) Vilches, L.F., Leiva, C., Vale, J., Fernández-Pereira, C. *Cem Concr Compo.* **2005**, 27, 776-781

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS BASADOS EN DERIVADOS DE L-FENILALANINA PARA SER UTILIZADOS COMO BLOQUES DE CONSTRUCCIÓN DE SISTEMAS CRISTALINOS Y GELES SUPRAMOLECULARES

Molina Flores Julieta, Movilla Federico y Di Salvo Florencia.

DQIAQF/INQUIMAE-CONICET, FCEN, UBA, Ciudad de Buenos Aires.

[juliet.molinaf@gmail.com](mailto:juliet.molinaf@gmail.com)

Los materiales basados en aminoácidos han sido ampliamente estudiados no solo por su versatilidad sintética y sus potenciales aplicaciones biomédicas, sino también porque son una potencial alternativa de materiales moleculares sintéticos de base biológica.<sup>1</sup> La L-fenilalanina (L-Phe) es un bloque de construcción muy versátil dado que posee grupos funcionales que garantizan el autoensamblado a través de la formación de interacciones no covalentes muy estables.<sup>2</sup> En base a esto, en este trabajo se llevó a cabo la síntesis de moléculas que presentan distinto número de unidades derivadas del aminoácido L-Phe (a-c), y se caracterizaron mediante diferentes espectroscopías, difracción de rayos X y microscopías (Figura 1). Se estudió su aplicación para la obtención de materiales blandos como son los geles supramoleculares y de materiales cristalinos (Figura 1). A diferencia de lo observado para los compuestos a y b, el que incluye tres unidades derivadas de L-Phe (c) dio lugar a geles muy estables. Por otro lado, utilizando diferentes condiciones de cristalización, se obtuvo material cristalino para todos los compuestos estudiados.

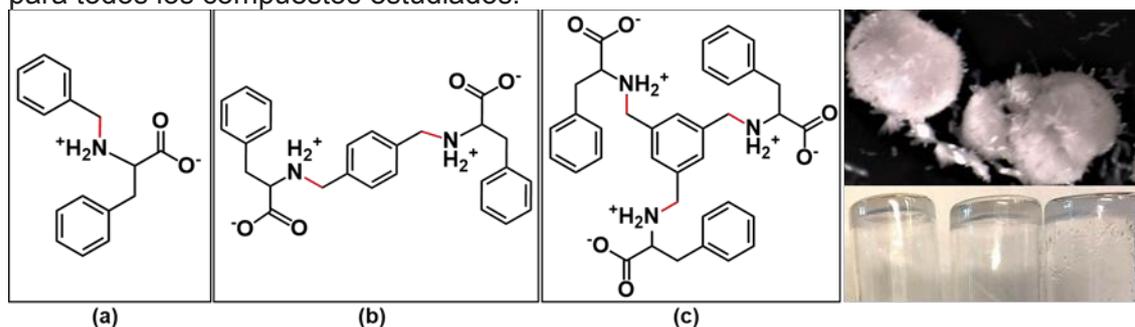


Figura 1. Izquierda: Derivados de L-Phe con benzaldehído (a), tereftaldehído (b) y 1,3,5-triformil benceno (c). Derecha arriba: Material cristalino obtenido para b. Derecha abajo: Geles de c obtenidos en DMSO.

El mecanismo de autoensamblado se estudió analizando la interacción de las moléculas obtenidas con colorantes de naturaleza aromática, mediante <sup>1</sup>H RMN en solución. Esto permitió determinar que tanto el tipo de interacción, como el desarrollo de contactos intra e intermoleculares, son las variables que determinan el autoensamblado que da a lugar a la formación de los geles. Finalmente, se pudo demostrar que mediante del diseño racional de los bloques de construcción es posible obtener diferentes materiales.

## Referencias

- 1) Tao, K.; Levin, A.; Adler-Abramovich, L.; Gazit, E. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3935–395.
- 2) Das, T.; Häring, M.; Haldar, D.; Díaz, D. D. *Biomater. Sci.* **2018**, *6*, 38–59.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS DE CERÁMICOS NANOESTRUCTURADOS LLZ-DOPADO

Molina M.C., Frechero M.A.

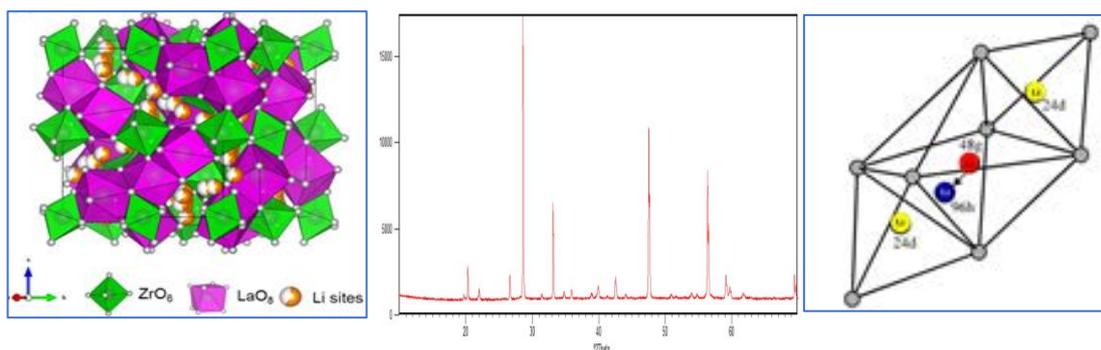
Dpto. Química Universidad Nacional del Sur- INQUISUR- CONICET- Av. Alem 1253- Bahía Blanca- Buenos Aires- Argentina  
cielo.molina@uns.edu.ar; frechero@unsedu.ar

#### Introducción,

El electrolito sólido  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  de tipo granate es un gran candidato para las baterías de estado sólido debido a su alta conductividad iónica ( $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ) y buena estabilidad química. Sin embargo, presenta una elevada resistencia en la interfaz electrodo/electrolito a temperatura ambiente. Aunque se han realizado mejoras estructurales sigue siendo un desafío debido a su morfología rígida. El LLZ cristaliza en dos fases estables: cúbica con una distribución desordenada de  $\text{Li}^+$  y tetragonal con una distribución ordenada. El polimorfo tetragonal tiene una conductividad dos órdenes de magnitud menor que la forma cúbica porque los sitios están completamente llenos. En este trabajo proponemos el dopado con  $\text{Ce}^{4+}$  para inducir la estabilidad de la forma cúbica e incrementar la movilidad de los cationes.

#### Resultados

Hasta el momento hemos logrado la síntesis por estado sólido iniciando por el reemplazo total del lantano por cerio para determinar en qué proporción la estructura acepta esta incorporación. Actualmente, evaluamos los pasos de síntesis para los sistemas que, conteniendo cerio, admiten otros dopantes para mejorar la conductividad iónica, tal como se reporta en literatura [1].



#### Conclusiones

El patrón de DRX CeZr muestra que las líneas de difracción comparadas a las del  $\text{CeO}_2$  con estructura cúbica están desplazadas ligeramente (ICSD 72155) indicando que la formación de la solución sólida de  $(\text{Ce-Zr})\text{O}_2$  conteniendo litio en su estructura [2] es posible por este camino de síntesis.

#### Referencias

- 1) C. Wang, et al. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 10, 4257–4300
- 2) R. O. da Fonseca, et al. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 25, 2, 2356–2363.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

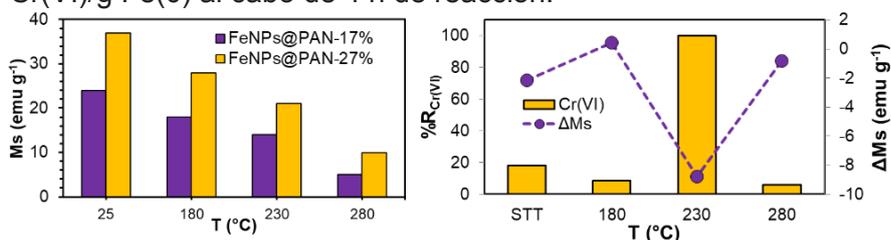
### NANOPARTÍCULAS DE HIERRO CEROVALENTE INMOVILIZADAS EN ESFERAS DE POLIACRILONITRILLO PARA REMOCIÓN DE CR(VI): REACTIVIDAD Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS

V. Nahuel Montesinos<sup>1,2\*</sup>, Cinthia P. Ramos<sup>3,4</sup>, Ana L. Larralde<sup>5</sup> y Natalia Quici<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>DQRA, CNEA-CONICET, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina; <sup>2</sup>CTQ, FRBA-UTN, Medrano 951, 1179, CABA, Argentina; <sup>3</sup>DFMC, GlyA, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina; <sup>4</sup>INN, CNEA-CONICET, Gral. Paz 1499, San Martín, Bs.As., Argentina; <sup>5</sup> LCA, ECyT-UNSAM, Martín de Irigoyen 3100, San Martín, 1650, Buenos Aires, Argentina. \*vnmontesinos@gmail.com

**Introducción.** El uso de matrices poliméricas como el poliacrilonitrilo (PAN) para la inmovilización de nanopartículas de hierro cerovalente (FeNPs) es una estrategia prometedora para su uso en reactores de lecho fijo.

**Resultados.** Se inmovilizaron FeNPs dentro de esferas de PAN de tamaño milimétrico mediante coagulación química seguida de un tratamiento térmico en aire (180-280°C) para estabilizar la estructura del polímero. Se obtuvieron esferas de porosidad jerárquica conteniendo a las FeNPs uniformemente distribuidas en aglomerados micrométricos (SEM-EDS + porosimetría). La fase  $\alpha$ -Fe fue el principal componente cristalino hasta 230 °C (DRX) conservando, en el último caso, alrededor del 50% de la masa original del FeNPs (Mössbauer). Se estudió el efecto de la carga de FeNPs (0-27% m/m), el pH inicial (3-9) y la temperatura de tratamiento térmico de las esferas en su composición, estructura y reactividad frente a Cr(VI). Se consiguió remoción total de Cr(VI) con las esferas pretratadas a 230 °C y 17% (m/m) de FeNPs a pH 3. Tanto las FeNPs libres en suspensión como las inmovilizadas en PAN presentaron una capacidad de remoción de 52-56 mg Cr(VI)/g Fe(0) al cabo de 4 h de reacción.



Ms vs T de tratamiento térmico

Porcentaje de remoción de Cr(VI) (%R<sub>Cr(VI)</sub>) y ΔMs luego de reacción con Cr(VI) vs T de tratamiento térmico para FeNPs@PAN-27%.  
Condiciones: [Cr(VI)]<sub>0</sub> = 65 μM, pH 3, 25 °C, tiempo de reacción = 4 h; m<sub>esferas</sub> = 0,18 g

Las curvas de histéresis obtenidas por VSM mostraron una disminución de la magnetización de saturación (M<sub>s</sub>) a mayor temperatura de tratamiento térmico y a mayor remoción de Cr(VI). Ambos fenómenos son consistentes con la reducción de la proporción de  $\alpha$ -Fe por oxidación y formación de oxo(hidróxidos) de Fe(II) y Fe(III) u oxo(hidroxi)cromitas de hierro; todas las fases oxidadas mencionadas poseen menor susceptibilidad magnética que el hierro metálico.

**Conclusión.** Se obtuvieron esferas de FeNPs@PAN sin una disminución significativa en la reactividad y aplicación potencial en procesos de remediación de lecho fijo. El estudio de las propiedades magnéticas abre la puerta al monitoreo de reactividad de las FeNPs inmovilizadas por mediciones externas al lecho de remoción.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y ESPESOR DE Mo PREDEPOSITADO EN LA SÍNTESIS DE MoS<sub>2</sub>: UN ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO

Monzón Carlos\*, Navarro Karen y Patrito Martín.

INFIQC (CONICET-UNC) – Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, X5000, Argentina.

\* carlos.monzon.somazzi@gmail.com

**Introducción:** Entre los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs), el MoS<sub>2</sub> se ha convertido en el foco de muchos trabajos de investigación debido a su potencial aplicación en diversas áreas tales como la electrónica y la optoelectrónica.<sup>1,2</sup> Asimismo, la posibilidad de orientar verticalmente sus capas ha despertado un gran interés en aplicaciones como la catálisis por su alta exposición de bordes<sup>3</sup>. En este contexto, sus aplicaciones viables dependerán de sus características, las cuales se asocian fuertemente a las condiciones de síntesis. Por ello, es menester conocer el efecto de los parámetros sintéticos en las propiedades del material. En este trabajo se realizó un estudio sistemático del efecto de la temperatura en las propiedades ópticas y en el espesor del MoS<sub>2</sub> formado a partir de la sulfurización de películas nanométricas de Mo predepositadas sobre SiO<sub>2</sub>, vía elipsometría espectroscópica y espectroscopia Raman. Se sulfurizaron películas de 1, 5 y 10 nm de Mo, obteniéndose espesores elipsométricos de ~4, ~15 y ~27 nm de MoS<sub>2</sub> respectivamente.

**Resultados:** Se observó que el aumento en la temperatura de síntesis produce un incremento en la intensidad de los picos excitónicos en la función dieléctrica, independientemente del espesor de Mo predepositado. Este efecto se atribuyó a un aumento en la cristalinidad de la película de MoS<sub>2</sub>, corroborado por Raman y AFM.

Se vio que, el espesor efectivo de MoS<sub>2</sub> disminuye al aumentar la temperatura de sulfurización para depósitos delgados, debido a un mayor crecimiento longitudinal de los cristales frente al crecimiento en multicapas en forma de cúmulos; este efecto fue más marcado a menores tiempos de síntesis, lo que indica que el factor limitante es la difusión de los constituyentes en estado sólido.

Por último, para depósitos de espesores mayores, se observó un salto en el espesor de MoS<sub>2</sub> a 700°C, lo que se condice con un crecimiento vertical de los cristales, ya que a temperaturas mayores de 600°C, la sulfurización ocurre vía difusión a través del precursor de Mo depositado<sup>4</sup>, lo que resulta en capas verticalmente orientadas.

**Conclusiones:** Nuestro trabajo muestra cómo es posible controlar las propiedades ópticas del MoS<sub>2</sub> sintetizado como así también su espesor y la orientación de sus cristales mediante la temperatura, en un esquema de síntesis sencillo que emerge por su capacidad de implementación a gran escala, y contribuye a la utilización de la elipsometría como método de caracterización rápida.

#### Referencias bibliográficas

- 1) Mueller, T., and Malic, E., *npj 2D Materials and Applications*, **2018**, 2(1), 1-12
- 2) Wang, Gang, et al., *Reviews of Modern Physics*, **2018**, 90, 021001
- 3) Kong, Desheng, et al., *Nano letters*, **2013**, 13(3), 1341-1347
- 4) Bolhuis, M., et al. *Nanoscale*, **2020**, 12(19), 10491-10497



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Estructuras zeolíticas FAU y LTA obtenidas a partir de cenizas volcánicas

Monzón Jorge D.<sup>1</sup>, González Maximiliano R.<sup>1</sup>, Muñoz Mercedes<sup>1</sup>, Pereyra Andrea M.<sup>1,2</sup> y Basaldella Elena I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA) (CONICET-CIC-UNLP), 47 N°257, (B1900 AJK), La Plata, Argentina.

<sup>2</sup>Universidad Tecnológica Nacional, 60 y 124, 1900, La Plata, Argentina.  
eib@quimica.unlp.edu.ar

**Introducción.** La obtención de materiales zeolíticos a partir residuos naturales o industriales aluminosilíceos depende sensiblemente de la composición química y mineralógica de los materiales de partida [1]. El grado de conversión obtenido después de la síntesis está limitado por la efectividad de los pretratamientos de activación que conducen a transformar las fases presentes en el mineral de partida en estructuras reactivas convertibles en zeolitas. Adicionalmente, el ajuste de la composición del batch de reacción es una etapa fundamental que permitirá sintetizar un tipo de zeolita en particular. En este trabajo, los estudios desarrollados incluyeron la evaluación de las condiciones de síntesis para la producción de zeolitas A y X a partir de cenizas volcánicas provenientes del sur de Argentina. Se determinó el cambio de la reactividad de las cenizas ejercido por el procedimiento de activación denominado fusión alcalina. Los sólidos de partida se activaron por separado, luego se envejecieron en un medio alcalino de composición determinada, para posteriormente realizar la síntesis hidrotérmica en condiciones controladas de temperatura a presión autógena.

**Resultados.** A lo largo de todo el proceso, la evolución de las fases sólidas fue observada por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La activación alcalina aplicada sobre cenizas cristalinas condujo a la disolución del cuarzo y la plagioclasa con el desplazamiento concomitante de iones compensadores, seguido de la reorganización de las especies de Al y Si en nuevos polimorfos de  $\text{NaAlSiO}_4$  (nefelina y low carnegieita). Por el contrario, las muestras originales no cristalinas generaron niveles bajos de polimorfos, incluidas muestras con una activación adicional promovida por la molienda. Luego del adecuado ajuste del batch de síntesis se observó que cuanto mayor fue el contenido de nefelina y low carnegieita en las muestras intermedias obtenidas después del envejecimiento, mayores fueron las conversiones resultantes en zeolita A o X. Por otro lado, muestras sin ningún tratamiento generaron zeolita P o hidroxisodalita, quedando plagioclasa remanente.

**Conclusiones.** La obtención de zeolitas A y X a partir de cenizas volcánicas activadas por fusión alcalina se favorece utilizando la fracción del material con alto contenido en cuarzo y plagioclasa. Por el contrario, usando el mismo método de activación, las fracciones gruesas no cristalinas conducen a bajas conversiones en estas zeolitas.

#### Referencias

- 1) Monzón J.D., Pereyra A.M., Conconi M.S., Basaldella E.I., Journal Environmental Chemical Engineering, **2017**, 5, 1548-1553.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES COMPUESTOS A BASE DE ALGINATO DE CALCIO y BENTONITA

Morant Mónica A.<sup>1</sup>, Horst M. Fernanda<sup>2</sup>, Rodríguez Mario H.<sup>3,4</sup> y Ninago Mario D.<sup>1,4</sup>.

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria (FCAI), Universidad Nacional de Cuyo (UNCuyo), Bernardo de Irigoyen 375, San Rafael (5600), Mendoza, Argentina

<sup>2</sup> INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

<sup>3</sup> Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), ICB-UNCuyo-CONICET-FCEN, Padre Contreras 1300, CP 5500, Mendoza, Argentina.

<sup>4</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, (C1425FQB), Buenos Aires, Argentina

[mamorant@fcai.uncu.edu.ar](mailto:mamorant@fcai.uncu.edu.ar)

#### Introducción:

El progreso tecnológico asociado al desarrollo industrial es probablemente, una de las principales causas que promueve la exploración y explotación de los recursos naturales. Como resultado de estas actividades, se pueden encontrar diversos contaminantes en cursos de agua y suelos comprometiendo la calidad final de dichos recursos<sup>1</sup>. En este contexto, el uso de bentonitas atrapadas dentro de redes tridimensionales que posean tamaños milimétricos, surge como una alternativa promisoría para la remediación de efluentes líquidos facilitando además su recuperación y reúso. Por ello en este trabajo, se sintetizaron hidrogeles compuestos a partir de soluciones acuosas de alginato de sodio al 2,5 % (m/v) y bentonita al 5 y 10 % (p/p), empleando  $\text{CaCl}_2$  como agente químico de entrecruzamiento.

#### Resultados:

Los materiales obtenidos fueron deshidratados por liofilización y posteriormente caracterizados por diferentes técnicas físico-química. Mediante  $\text{DRX}_1$  se determinó que las bentonitas están formadas principalmente por montmorillonita, con impurezas de cuarzo y holandita. Asimismo, ensayos de Difracción Laser mostraron que las partículas de bentonita poseen una distribución bimodal de tamaños promedio de  $\sim 39,8 \mu\text{m}$  y  $\sim 5,5 \mu\text{m}$ , respectivamente. El análisis de la muestra por FTIR-ATR confirmó la presencia de bandas asociadas a los grupos funcionales de la bentonita dentro de la matriz de alginato de calcio. La superficie de fractura de los compuestos se evaluó por SEM, evidenciándose una estructura porosa y la presencia de aglomerados de bentonita. Además, se realizaron ensayos de absorción en batch empleando como contaminante modelo una solución de azul de metileno, obteniéndose un 90% de remoción luego de 16 h de contacto.

#### Conclusiones:

Se obtuvieron hidrogeles de alginato/bentonita cuya capacidad de adsorción de contaminantes en medios acuosos resultó altamente promisoría.

1) Das S., Sen B., Debnath N. Environ. Sci. Pollut. Res. 2015, 22 18333–18344.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN Y DIFUSIÓN DE LITIO SOBRE MATERIALES HÍBRIDOS PARA SER EMPLEADOS COMO PROTECCIÓN DE ÁNODOS DE LITIO METÁLICO EN BATERÍAS DE LITIO DE LA PRÓXIMA GENERACIÓN

Morel Luciana<sup>1</sup>, Navarro Lucía del Carmen<sup>1</sup>, Aramburu Victor<sup>1</sup>, López María Beatriz<sup>1</sup>,  
Lobo Maza Flavia<sup>1\*</sup>, Zoloff Michoff Martín<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (CIFTA), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca

<sup>2</sup> Instituto de investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC)

\*felobomaza@exactas.unca.edu.ar

**Introducción:** Las baterías de ion litio (ion-Li) son actualmente muy utilizadas por sus propiedades, tales como su capacidad gravimétrica y volumétrica, gran densidad de potencia, entre otras. Sin embargo, y a pesar de las optimizaciones realizadas, la densidad energética está muy por debajo de la deseada para implementar estos dispositivos en aplicaciones tales como vehículos eléctricos (1).

Las baterías de litio de la próxima generación más prometedoras, litio – azufre y litio – aire, utilizan un ánodo de litio metálico (2,3). Esto supone un enorme desafío desde el punto de vista tecnológico debido a la reactividad del mencionado metal. Una posible alternativa consiste en proteger el ánodo con una capa de un material que sea medianamente buen conductor de la corriente eléctrica y que permita la adsorción y rápida difusión de los iones litio.

#### Resultados y conclusiones

En el presente trabajo se modelaron materiales híbridos 2D basados en la estructura del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) empleando el programa Quantum ESPRESSO (QE). El objetivo fue examinar la eficacia de esta superficie para ser utilizadas como lámina protectora para el litio metálico. Se estudiaron principalmente la nucleación y el crecimiento de pequeños conglomerados de litio sobre la misma. Asimismo, se examinó el efecto de dopar  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  con elementos de diferente naturaleza electrónica. Finalmente, se correlacionaron los resultados encontrados con descriptores basados en la estructura electrónica del material. Para ello se determinó la termodinámica de la adsorción de litio, así como también las barreras cinéticas para su difusión, mediante el método de la banda elástica (c-NEB).

A pesar de que aún no se concluyó con el análisis de los datos, se puede mencionar que existe una relación entre la estructura electrónica de la superficie tanto con la energía de adsorción de litio como con la barrera difusional. Por lo tanto sería relevante el cambio producido al dopar la superficie con los elementos empleados.

#### Referencias:

- 1) Kousksou T., Bruel P., Jamil A., El Rhafiki T., Zeraoui Y., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120 (2014) 59-80. (2018), 910-920
- 2) Zhang S. S., *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018), 910-920.
- 3) Zhang X., Yang Y., Zhou Z., *Chem. Soc. Rev.*, 49 (2020), 3040-3071
- 4)



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANO – TPP Y SU APLICACIÓN EN EL CARGADO Y LIBERACIÓN CONTROLADA DEL EXTRACTO ETANÓLICO DEL *PHYLLANTHUS STIPULATUS* (RAF.) WEBSTER (CHANCAPIEDRA)

Muedas Golfer<sup>1</sup>, Salazar Carlos<sup>1</sup>, Jacinto Christian<sup>1</sup>, Collantes Ingrit<sup>1</sup>, Valderrama Ana<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Investigación de Biopolímeros y Metalofármacos, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú.  
gmuedast@uni.edu.pe

#### Introducción

El quitosano (Cs) ha sido muy usado en los últimos años gracias a sus propiedades de no toxicidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad. Este biopolímero puede ser utilizado mediante diversas formas, tales como: perlas, láminas, hidrogeles, nanopartículas, entre otros. En nuestro trabajo de investigación, se desarrolló la síntesis y caracterización de nanopartículas de quitosano mediante el método de gelación iónica[1]. Asimismo, se realizó el estudio de cargado y liberación controlada del extracto etanólico de chancapiedra (*Phyllanthus stipulatus* (raf.) Webster).

#### Resultados

Se obtuvo el extracto etanólico de la chancapiedra (EBO) mediante un proceso de maceración en etanol durante 7 días. Luego se sintetizó nanopartículas de quitosano libres (sin cargado) y nanopartículas cargadas con el EBO. Ambas nanopartículas fueron caracterizadas mediante DLS, lo cual permitió determinar el tamaño y la polidispersidad. Asimismo, mediante el potencial zeta, se determinó la estabilidad de las nanopartículas[2]. Las nanopartículas cargadas (Cs-EBO) presentó buenas estabilidad y óptimo potencial zeta. Los resultados del tamaño de partícula, polidispersidad y potencial zeta se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las nanopartículas de quitosano libres y cargadas

Características	Nanopartículas libres	Nanopartículas cargadas
Tamaño de partícula	184.5 nm	379.0 nm
Polidispersidad	0.307	0.283
Potencial Z	+38.58 mV	+33.45 mV

Luego de liofilizar las muestras preparadas, se logró obtener 37.58 mg de nanopartículas sin cargar y 33.10 mg cargadas, obteniéndose así una eficiencia de cargado de 54.82% y capacidad de cargado de 20.70%.

Al realizar el estudio de liberación controlada de las nanopartículas cargadas, se observó que la muestra liberó 0.704 mg de extracto EBO en los primeros 160 min en medio acuoso.

#### Conclusión

Finalmente, en este trabajo se logró sintetizar y caracterizar las nanopartículas de quitosano. Asimismo, el estudio de cargado y liberación controlada del EBO por las nanopartículas de quitosano presentaron buenos resultados.

#### Referencias bibliográficas

1. Calvo, P., Remuñán-López, C., Vila-Jato, J. L., & Alonso, M. J. (1997). *Journal of Applied Polymer Science*, 63(1), 125–132.
2. de Pinho Neves, A. L., Milioli, C. C., Müller, L., Riella, H. G., Kuhnen, N. C., & Stulzer, H. K. (2014). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 445, 34–39.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ -B MEDIANTE POSTRATAMIENTO DE TITANATOS OBTENIDOS POR VIA HIDROTÉRMAL

Abigail Mufari, Luis E. Cadús, Sebastián A. Larrégola\*

*Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis - CONICET, San Luis, Argentina.*

\*larrégolasebastian@gmail.com

**Introducción:** En 1972 Fujishima y Honda reportaron por primera vez la actividad de  $\text{TiO}_2$  en el desdoblamiento fotoelectroquímico de agua bajo irradiación UV.<sup>1</sup> Este óxido de naturaleza semiconductor posee un band gap ( $E_g$ ) cercano a los 3.1 eV, absorbiendo, de esta manera, menos del 5% del total del espectro visible, insuficiente para aplicaciones prácticas en la producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ .  $\text{TiO}_2$  puede estabilizarse en ocho diferentes polimorfos<sup>2</sup>, con estructuras de bandas que pueden alterarse mediante modificaciones morfológicas, estructurales y composicionales para incrementar su actividad en la reacción utilizando radiación visible.<sup>3</sup> En este trabajo abordamos la preparación de nanopartículas de uno de los polimorfos metaestables de óxido de titanio, con una estructura cristalina abierta tipo  $\text{TiO}_2$ -B, y propiedades adecuadas para su utilización como componente en composites para la reacción de water splitting.

**Resultados:** La síntesis de  $\text{TiO}_2$ -B fue realizada mediante un proceso en dos etapas: 1) Se suspendió Anatasa en NaOH 10 M en una bomba Parr, se selló y el proceso hidrotermal se realizó a  $T = 120, 150$  y  $180^\circ\text{C}$  durante tres tiempos diferentes de reacción, seleccionando las mejores condiciones para la preparación de los precursores. El producto de estas síntesis consistió en nanomateriales de fórmula general  $\text{Na}_n\text{TiO}_2(\text{OH})_n$  de diversas morfologías: Nanoworms ( $T = 120, 150^\circ\text{C}$ ,  $S_{\text{BET}} = 180\text{-}160\text{m}^2/\text{g}$ ) y nanorods ( $T = 180^\circ\text{C}$ ,  $S_{\text{BET}} = 18\text{m}^2/\text{g}$ ). 2) Se realizaron intercambios protónicos sobre los intermediarios utilizando soluciones ácidas reemplazando así  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Finalmente, las muestras intercambiadas fueron calcinadas a  $350^\circ\text{C}$  obteniendo  $\text{TiO}_2$ -B con áreas superficiales que alcanzaron los  $300\text{m}^2/\text{g}$ . Todos los materiales y etapas fueron caracterizados mediante: DRX, FTIR, BET, SEM, TG-DTA.

**Conclusiones:** Mediante una aproximación sintética en dos etapas se prepararon nanomateriales de  $\text{TiO}_2$  con una estructura cristalina poco común y con alta porosidad. Se estabilizaron diferentes morfologías en función de las condiciones sintéticas con interesantes propiedades adsorptivas y morfológicas; y tamaños de partícula que rondan los 50 nm. La modificación posterior de estos materiales permitiría un incremento en la absorción de radiación visible y se plantea, como trabajo a futuro, su uso como parte fundamental de composites o heterouniones con semiconductores apropiados, para la reacción de water splitting.

#### Referencias

- 1) Fujishima A., Honda K., Nature **1972**, 238 37
- 2) Buckeridge, J., Butler, K.; Catlow, C., Logsdail, A., Scanlon, D., Shevlin, S., Woodley, S., Sokol, A., Walsh, A. Chem. Mater., **2015**, 27, 3844–3851
- 3) Kumaravel V., Mathew S., Bartlett J., Pillai S., Applied Catalysis B: Environmental **2019**, 244, 1021–1064



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

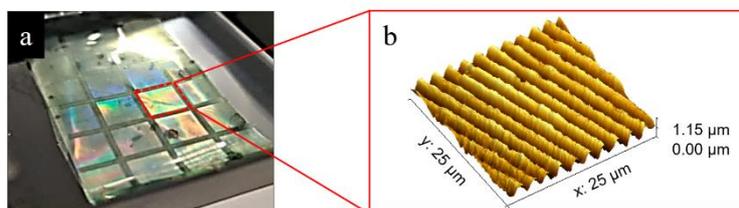
### ON THE DESIGN OF STRUCTURED SCAFFOLDS USING CONDUCTING POLYMERS BY DIRECT INTERFERENCE LASER PATTERNING

Mulko, Lucinda<sup>1</sup>, Bongiovanni, Silvestre<sup>3</sup> Soldera, Marcos<sup>1,5</sup>, Bouchard, Felix<sup>1</sup> Acevedo, Diego<sup>4</sup> and Lasagni, Andrés<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Institut für Fertigungstechnik, Technische Univ. Dresden, George-Bähr-Str. 3c, 01069 Dresden, Germany - <sup>2</sup>Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik IWS, Winterbergstr. 28, 01277 Dresden, Germany - <sup>3</sup>Research Institute for Mat. Sci. and Tech., INTEMA (UNMdP-CONICET), Av. Colón 10850, 7600, Mar del Plata, Argentina - <sup>4</sup>Instituto de Investigaciones en Tec. Energ. y Mat. Avanzados (IITEMA), UNRC, Río Cuarto, 5800, Argentina - <sup>5</sup>PROBIEN-CONICET, Dto. de Electrotecnia, Univ. Nac. del Comahue, Buenos Aires 1400, Neuquén 8300, Argentina  
lucinda\_emma.mulko@tu-dresden.de

**Objectives and Introduction:** This work aims to design and develop a composite film consisting of a nanocoated conductive polymer polyaniline (PANI) bonded to the flexible bioinert polymer polypropylene (PP) acting as a support polymer and structured by **direct laser interference patterning (DLIP)**. [1] The ultimate goal is to use this material as a **neural scaffold** for biomedical applications, taking advantage of the conductive properties. [2]

**Results:** The highly ordered pattern of the PANI@PP will be achieved by Hot-Embossing (HE) metallic template previously structured by DLIP (See Figure 1a) and consisting of symmetrical valley/groove lines of controlled periodicity and depth in an order of cellular magnitude (pattern periodicity c.a. 2  $\mu\text{m}$ , pattern depth 1  $\mu\text{m}$ ) as shown in Figure 1b. The patterning by HE-DLIP will allow the generation of a surface with **anisotropic conductivity** the difference in directional resistivity is intended to **improve the growth and extended the distribution of the neural cells** under electrical stimulation. Additional characterisations are being carried out to analyse this distinct behaviour.



**Figure 1:** a) Photograph of the PANI@PP films, the holographic pattern characteristic of DLIP structures is visible against the light. b) AFM microscopy of one (marked in red square) of the structured samples.

**Conclusions:** The combination of DLIP-HE techniques allows the generation of substrates with periodic structures in polymer composites under mild conditions that have great potential for use as biomedical scaffolds (e.g. neuronal differentiation).

#### References

- [1] Fu, M., et al. *Sci. Rep.*, **2020**, 10 (1), 1-11.  
[2] Saberi, A., et al. *Biomolecules* **2019**, 9(9), 448.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE $\text{SrMo}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ Y LA RELACIÓN CON SUS PROPIEDADES CATALÍTICAS EN IT-SOFCs

Acuña Leandro<sup>1</sup>; Fuentes Rodolfo<sup>2</sup>, Cabezas Marcelo<sup>1</sup>, Muñoz Fernando<sup>1</sup>

1 UNIDEF, MINDEF, CONICET, Departamento de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF, J. B. de La Salle 4397, (1603) Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

2 INN, CONICET, Departamento de Física, CAC, CNEA, Av. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.  
fmunoz@citedef.gob.ar

#### Introducción

De los tres componentes principales de una celda de combustible de óxido sólido (SOFCs), el ánodo es el que sufre condiciones de operación más agresivas.

Las propiedades fisicoquímicas del  $\text{SrMo}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  (SMC), una perovskita propuesta como ánodo de SOFC de temperatura intermedia (IT-SOFC), fueron poco estudiadas hasta ahora, así como los mecanismos a escala atómica que originan sus propiedades electroquímicas [1]. La SMC tiene propiedades ideales para su uso como ánodo: excelente conducción mixta, estabilidad estructural y química bajo operación, tolerancia al S, y puede ser sometido a ciclos redox para mantener su alta actividad catalítica.

#### Resultados

En este trabajo, los resultados experimentales proveyeron un modelo que explica la actividad catalítica del material en base a su fisicoquímica a escala atómica.

La combinación de HR-TEM, STEM, DRX y XAS indica que la adición de Co en la red del Mo induce la oxidación de  $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$  sin una transición perovskita  $\rightarrow$  esquelita. El  $\text{Mo}^{6+}$  muestra un entorno tetragonal, y sus  $\text{O}^{2-}$  migran al entorno del Co, que baja fuertemente su estado de oxidación. Los resultados sugieren un mecanismo para la conducción mixta y una extraordinaria capacidad de almacenamiento de  $\text{O}^{2-}$ .

#### Conclusiones

Se desarrolló un método de síntesis simple y seguro, escalable, que permite obtener SMC de tamaño submicrométrico, homogénea en composición, con buenas propiedades estructurales y fisicoquímicas, estable bajo operación. Estudios preliminares en celdas simétricas mostraron una resistencia de polarización baja.

#### Referencias

1) Martínez-Coronado, R, Alonso, J.A., Fernández-Díaz, M.T., *J. Power Sources*, 2014, 258, 76–82.

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021

 INVESTIGACIÓN ELIPSOMÉTRICA DE PELÍCULAS DE MoS<sub>2</sub> ORIENTADAS  
VERTICALMENTE OBTENIDAS POR SULFURIZACIÓN DE Mo METÁLICO A  
ALTAS TEMPERATURAS

Navarro Karen, Monzón Carlos, De Paoli Juan y Patrino E. Martín.

INFIQC (CONICET-UNC) Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba X5000HUA, Argentina  
karen.navarro@unc.edu.ar

**Introducción:** Las diversas aplicaciones de los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs) en campos como la ciencia de los materiales, medicina, sensores, electrónica, almacenamiento de energía y otros, han captado la atención de dichos materiales bidimensionales. El MoS<sub>2</sub> es el mayor representante de los TMDs, para aplicaciones en catálisis y almacenamiento de energía, requiere que sus capas estén verticalmente alineadas para favorecer la exposición de sitios activos. A su vez, en muchas de estas aplicaciones es necesario el control del espesor y la homogeneidad de la película, en este contexto, la elipsometría espectroscópica es una técnica poderosa que permite determinar y evaluar dichas propiedades a partir de las características del espectro de la función dieléctrica (1). El objetivo de este trabajo es caracterizar la morfología, el espesor y las propiedades ópticas de películas gruesas de MoS<sub>2</sub> obtenidas a partir de Mo metálico mediante las técnicas de elipsometría espectroscópica, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica y espectroscopia raman.

**Resultados:** La morfología de las películas se caracteriza por tener gran densidad de estructuras en forma de plaquetas orientadas de manera normal a la superficie y con espesor uniforme como se muestra en la Figura 1a y b para el MoS<sub>2</sub> a 1000°C. La Figura 1c muestra la función dieléctrica para el MoS<sub>2</sub> a la misma temperatura. La estructura de los picos excitónicos de la función dieléctrica es similar a reportes previos (2).

**Conclusiones:** Se investigó la morfología, espesor y propiedades ópticas del MoS<sub>2</sub> sintetizado en el rango de temperatura de 800-1000°C. Se encontraron capas verticalmente alineadas con aumento en la cristalinidad. El tamaño promedio de cristal de las plaquetas observadas en la superficie aumentó con la temperatura, entre 34 nm a 800 °C y 66 nm a 1000 °C. El espesor de las películas aumentó de 200nm a 1000nm.

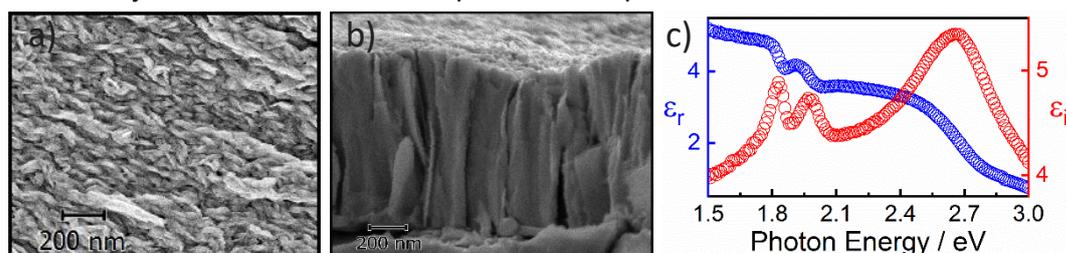


Fig. 1. Imagen SEM a) de la superficie y b) de sección trasversal del MoS<sub>2</sub> sintetizado a 1000°C. c) Función dieléctrica obtenida para MoS<sub>2</sub> – 1000°C.

#### Referencias

- 1) Fujiwara, H., *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, 2007.
- 2) Ermolaev, G. A., *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2020, 38, 014002.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

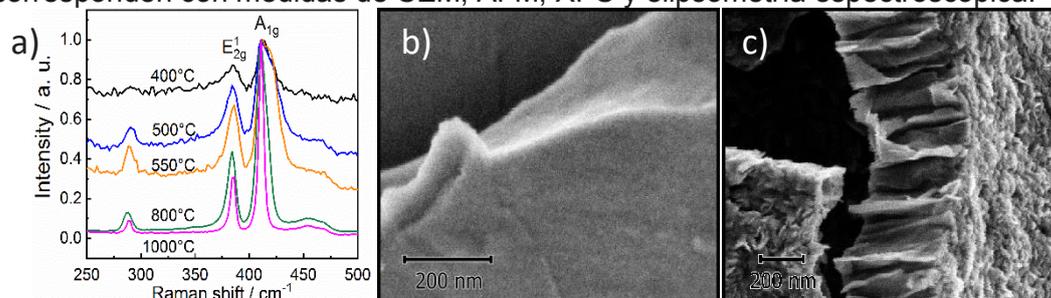
### CAMBIOS MORFOLÓGICOS DE PELÍCULAS DE MoS<sub>2</sub> OBTENIDAS POR CVD A PARTIR DE Mo METÁLICO: ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Navarro Karen, Monzón Carlos, De Paoli Juan y Patrino E. Martín.

INFIQC (CONICET-UNC) Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba X5000HUA, Argentina  
karen.navarro@unc.edu.ar

**Introducción:** El MoS<sub>2</sub> es el material bidimensional más representativo e investigado de los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs). Este material presenta diversas características y aplicaciones en distintos campos de investigación, las cuales están estrechamente relacionadas con las condiciones de síntesis. Por esto, se hace necesario estudiar las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas del MoS<sub>2</sub> sintetizado. En este contexto, la espectroscopia Raman se presenta como una técnica muy poderosa para evaluar tanto la presencia como la calidad del MoS<sub>2</sub> (1). En este trabajo se estudió mediante espectroscopia Raman el efecto de la temperatura sobre la textura, morfología y espesor del MoS<sub>2</sub> obtenido por deposición en fase de vapor (CVD). El MoS<sub>2</sub> sintetizado se caracterizó mediante las técnicas de Raman, SEM, AFM, XPS y elipsometría espectroscópica.

**Resultados y Conclusiones:** Los resultados obtenidos por Raman (Fig. 1a) muestran las señales características de los modos vibracionales del MoS<sub>2</sub> E<sub>2g</sub><sup>1</sup> (384cm<sup>-1</sup>) y A<sub>1g</sub> (410cm<sup>-1</sup>). Se observa que, al incrementar la temperatura, la intensidad y simetría de los picos se ve favorecida. A temperaturas bajas se ve un ensanchamiento del pico A<sub>1g</sub> el cual podría estar relacionado con tensiones dentro de la estructura del material (2). En la Fig.1 b y c se muestra las imágenes SEM obtenidas para el MoS<sub>2</sub> a 400°C y 800°C respectivamente. Se observa que a 400°C hay poco crecimiento del material en la superficie y no es posible identificar el espesor del MoS<sub>2</sub> mientras que a 800°C se puede ver el aumento de la cristalinidad y espesor de plaquetas verticalmente alineadas. Se encontraron cambios en la morfología de las películas de MoS<sub>2</sub> los cuales se relacionaron con la simetría de los picos Raman. Los resultados Raman se corresponden con medidas de SEM, AFM, XPS y elipsometría espectroscópica.



**Fig. 1.** a) Espectros Raman del MoS<sub>2</sub> sintetizado por CVD a varias temperaturas. Imagen SEM transversal del MoS<sub>2</sub> sintetizado a la temperatura de b) 400°C y c) 800°C.

#### Referencias

- 1) O'Brien, M., *Scientific Reports*. **2016**, 6 (1), 1-11.
- 2) Wang, Y., *Small*. **2013**, 9 (17), 2857-2861.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PERLAS COMPUESTAS DE ALGINATO/NANOTUBOS DE CARBONO Y SU APLICACIÓN EN UN METODO ANALITICO DE PRECONCENTRACION.

Orduz Angie\*, González Natalia, Acebal Carolina, Zanini Graciela.

INQUISUR, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000

\* e-mail: [angie.orduz@uns.edu.ar](mailto:angie.orduz@uns.edu.ar)

Según la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (USEPA), los contaminantes emergentes se definen como nuevos compuestos químicos, con impactos en la salud humana que aún son desconocidos<sup>1</sup>. La cafeína (CF) es una sustancia psicoactiva ampliamente consumida tanto en productos que la poseen naturalmente como té, café, maté, cacao, como en productos artificiales a los cuales se les agrega, como bebidas energizantes. Además, es un fármaco de uso masivo. La síntesis de nuevos materiales para los estudios de adsorción/desorción de cafeína es de gran interés tanto para su eliminación de fuentes de agua como para su preconcentración y cuantificación. Si bien hay información del uso de materiales formados por sólidos carbonosos y el biopolímero alginato en estudios de eliminación de contaminantes, hay muy poca información de su uso en métodos analíticos de preconcentración.

El presente trabajo muestra la síntesis y caracterización de perlas de alginato encapsulando nanotubos de carbono (PA/NTC) y la implementación de estos materiales en la adsorción/desorción de CF para su posterior cuantificación.

Para la síntesis de las PA/NTC se preparó una suspensión, dispersando los NTC en agua desionizada al 1% p/v usando el ultrasonido durante 2 h. En paralelo, se preparó una solución que contiene 1% p/v de alginato en agua desionizada la cual se mantiene en agitación constante durante 2 h. Luego de homogenizar el alginato, se procede a agregar la suspensión de NTC. La formación de las perlas se realizó en una solución 0,1 M de cloruro de calcio. Las perlas fueron caracterizadas por Microscopia electrónica de Barrido y por espectroscopia infrarroja. Según las condiciones óptimas de adsorción/desorción, se diseñó un sistema automatizado simple para llevar a cabo la extracción y preconcentración de CF mediante la técnica de extracción en fase sólida (SPE). Para ello, se empacaron las perlas en una minicolumna (3,0 cm x 0,5 cm d.i) para luego acoplarla a un sistema de análisis por inyección en flujo (FIA). Se optimizaron las condiciones experimentales de la extracción tales como volumen de muestra (100,00 mL), volumen y tipo de eluyente (acetonitrilo; 2,0 mL) y caudal de adsorción (0,5 mL min<sup>-1</sup>) y elución de la CF (0,28mL min<sup>-1</sup>). Las pruebas preliminares mostraron que los NTC encapsulados en las perlas de alginato facilitan el procedimiento e incrementan la eficiencia de extracción de la CF solucionando problemas de sobrepresiones y aglomeraciones en la columna.

#### Referencias

- 1) K. Vargas-Berrones, L. Bernal-Jácome, L. Díaz de León-Martínez, R. Flores-Ramírez. Sci. Total Environ., 726 (2020), p. 138493..



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SINTESIS Y PROPAGACION DE FIBRAS DE HALLOYSITAS PARA SU POSTERIOR USO EN LA REMOCION DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Ormaechea Martina<sup>1</sup>, Stábile Franco M.,<sup>2</sup> y Fernández Mariela A<sup>3</sup>.

1897

<sup>1</sup>ormaecheamartina@gmail.com

#### Introducción

Las arcillas del tipo Halloysitas (Hall) son de estructura fibrosa, Se encuentran de diferente longitud y son más buscadas las fibras largas. Se utilizan mayoritariamente como refuerzo de tras matrices y además como componentes de relleno de filtros de purificación de agua por sus propiedades. Argentina presenta yacimientos de Hall pero sus fibras son de longitudes pequeñas.

En este trabajo se sintetizaron arcillas halloysitas mediante cristalización a partir de una mezcla de reacción que contiene gel de alúmina hidratada y una solución de sílice coloidal (muestra HallS1). Además, se probó la propagación de fibras cortas de hall naturales a tubos más largos a partir de hall 90% tubulares naturales nacionales (muestra HallS2).

Ambas muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

Los resultados de DRX mostraron para ambas muestras fases correspondientes a Hall. (Figura 1). En la imagen de MEB se puede observar Hall sintetizadas esféricas de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de diámetro.

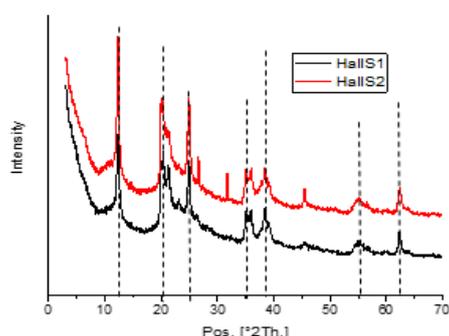


Figura 1: Análisis DRX de hall sintéticas.

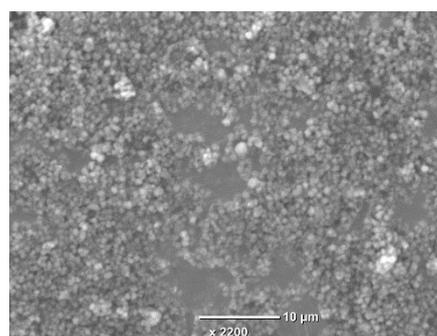


Imagen MEB Hall sintética

#### Conclusiones

- Se obtuvieron hall sintéticas mediante el método de síntesis propuesto.
- Se pretende optimizar la síntesis de Hall para luego evaluar su posible uso en la adsorción de contaminantes emergentes.

#### Referencias

- 1) Robson. Synthetic halloysites Apr. 17, 1979.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### OBTENCIÓN DE LA DOBLE PEROVSKITA $\text{Sr}_2(\text{Co};\text{Mo})\text{O}_{6-\delta}$ PARA APLICACIÓN COMO ELECTRODO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO DE TEMPERATURA INTERMEDIA EN CONFIGURACIÓN SIMÉTRICA (IT-SSOFCs)

Orozco Gil Stefania<sup>1,2</sup>, Larralde Ana<sup>2</sup>, Larrondo Susana A.<sup>1</sup> y Lamas Diego<sup>2</sup>

<sup>1</sup> UNIDEF, MINDEF-CONICET, Departamento de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF, J. B. de La Salle 4397, 1603 Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> Laboratorio de Cristalografía Aplicada, ITECA, ECyT-UNSAM/CONICET, Campus Miguelete, Edificio Labocluster, Av. 25 de mayo 1169, (1650) San Martín, Pcia de Buenos Aires, Argentina.

stefa.22og@gmail.com

#### Introducción

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) son dispositivos electroquímicos de rendimiento elevado para la producción de energía eléctrica, con bajo impacto ambiental y flexibilidad en la elección del combustible. Las SOFCs convencionales operan a alta temperatura (900-1000 °C). Sin embargo, se están investigando SOFCs de temperatura intermedia (IT-SOFCs), que operan entre 500 y 800 °C, a fin de disminuir los costos de fabricación y minimizar los problemas de degradación, sin afectar el rendimiento de la celda. Por ello, se estudian electrodos basados en óxidos cerámicos de conducción mixta, iónica-electrónica, que tienen mayor número de sitios activos para las reacciones de oxidación del combustible en el ánodo o de reducción del oxígeno en el cátodo. Por otra parte, se está evaluando un nuevo diseño para las SOFCs conocido como celdas simétricas (SSOFCs), que emplea el mismo material para ambos electrodos. Esto permitiría, gracias a la configuración simétrica, resolver algunos problemas que las SOFCs presentan actualmente como son la compatibilidad térmica de los materiales y la reducción de los pasos de fabricación, entre los principales, reduciendo los costos de fabricación y mantenimiento del dispositivo. En las últimas décadas se han realizado estudios acerca de la doble perovskita de  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ , que se destaca por sus propiedades magnéticas. Además, en investigaciones más recientes, se ha demostrado que este material puede llegar a ser un óxido cerámico prometedor como ánodo en las IT-SOFCs. En esta trabajo se propone evaluar la doble perovskita de  $\text{Sr}_2(\text{Co},\text{Mo})\text{O}_{6-\delta}$  para aplicación como electrodo de IT-SSOFCs, especialmente analizando su estabilidad del lado del cátodo. Se presenta la síntesis de  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Co}_{1,1}\text{Mo}_{0,9}\text{O}_{6-\delta}$  y  $\text{Sr}_2\text{Co}_{1,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_{6-\delta}$  mediante el método de gelificación-combustión glicina-nitrato, con tratamientos térmicos entre 600 °C y 1100 °C en aire, y su caracterización mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y reducción a temperatura programada (RTP).

#### Resultados y conclusiones

Las muestras presentaron la fase mayoritaria tetragonal  $I4/m$ , correspondiente a la estructura de doble perovskita, con segregación en muy baja proporción de fases secundarias: la perovskita simple tetragonal de grupo espacial  $P4/mmm$  que tiene el sistema  $\text{Sr}(\text{Co};\text{Mo})\text{O}_{3-\delta}$  para la región rica en Co o bien la fase tipo scheelita del molibdato de Sr,  $\text{SrMoO}_{4-\delta}$ . Adicionalmente, se pudo identificar la reducción de especies como el  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$ , lo cual conduce a la producción de vacancias de oxígeno, haciendo de este sistema una alternativa viable para electrodo de IT-SSOFCs.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### NANOCOMPUESTOS DE PNIPAm-co- N-VINILPIRROLIDONA-MoS<sub>2</sub>

Pereyra, Jesica<sup>1</sup>; Yslas, Inés<sup>1</sup>; Salavagione, Horacio<sup>2</sup>; Barbero, Cesar<sup>1</sup> y Acevedo, Diego<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA) - (CONICET). Universidad Nacional de Río Cuarto - Ruta 36. Km 601, Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup> Departamento de física, Elastómeros y Aplicaciones Energéticas. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros. Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Técnicas, Juan de la Cierva, 3. 28006, Madrid, España.  
[jpereyra@exa.unrc.edu.ar](mailto:jpereyra@exa.unrc.edu.ar)

Los polímeros tienen la capacidad de combinarse con otros materiales, generando compuestos que presentan cualidades innovadoras por combinación o sinergia de sus componentes (1). Los materiales bidimensionales como los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs) representan un grupo alternativo a los materiales en capas 2D. Entre los TMDs más investigados y que presenta mayor potencialidad es el sulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>) (2). Se ha demostrado que las láminas de MoS<sub>2</sub> funcionalizadas, ofrecen una buena alternativa para la administración y liberación de fármacos, mediante terapia fototérmica. En base a estos antecedentes, se propone la producción y caracterización de materiales compuestos basados en hidrogeles poliméricos y MoS<sub>2</sub>. Se desarrolló un método de obtención de nanopartículas (NPs) de MoS<sub>2</sub> por exfoliación a baja potencia en un solvente vinílico (N-Vinilpirrolidona) (3), lo que permitió usar la dispersión en una posterior polimerización, y se estudiaron las propiedades fisicoquímicas de las NPs. Se sintetizaron hidrogeles de Poli-isopropilacrilamida-co-N-vinilpirrolidona-NPsMoS<sub>2</sub> (1 M), con diferente relación molar a través de polimerización radicalaria, se evaluaron sus propiedades fisicoquímicas y se estudió el posible efecto antibacteriano del nuevo nanocompuesto (NC) frente a *Pseudomona aeruginosa*. La evaluación de las NPs mediante espectroscopia TEM y DLS, mostraron que se forman láminas de tamaños nanométrico con un diámetro irregular promedio de 100 nm. La evaluación de las propiedades mecánicas y el porcentaje de hinchamiento en el equilibrio del hidrogel puro (PNIPAm, PNIPAm-VP) y del hidrogel con MoS<sub>2</sub> permiten pensar que los NC son menos entrecruzados y más hidrofílicos con el aumento de la concentración de VP y las NPs en la matriz polimérica. Se determinó el efecto antibacteriano del nanocompuesto mediante el análisis de integridad de membrana contra *P. aeruginosa*. Lo que permitió observar que el hidrogel de MoS<sub>2</sub> comparado con su control, presentó algunas bacterias plactónicas sin formación de biofilms. En resumen, se presenta un nuevo método de generar materiales inteligentes con propiedades novedosas y con posible aplicación como agente antibacteriano.

#### Referencias

- 1) Palza, H., *Int J. Mol. Sci.*, **2015**, 16, 2099-2116.
- 2) Coleman, J., *Science*, **2011**, 331 (6017), 568-571.
- 3) Riberi, K., *MRS Adv.*, **2018**, 3 (63), 3793-3798.

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE ZrO<sub>2</sub> MICRO- Y MESOPOROSA PARA LA CONVERSIÓN CATALÍTICA DE AZÚCARES.**

Piovano, Federico A., Aspromonte, Soledad G. y Boix, Alicia V.\*

 INCAPE – FIQ (CONICET-UNL), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina  
\*aboix@fiq.unl.edu.ar

**Introducción:** Los catalizadores diseñados para la valorización de biomasa lignocelulósica y sus derivados deben ser resistentes químicamente en medio acuoso ácido o básico y a temperaturas elevadas. Es conveniente reemplazar el uso de alúminas o sílica-alúminas por óxidos altamente estables. La ZrO<sub>2</sub> es resistente y posee carácter anfótero, por lo que puede intervenir en diversas reacciones como, hidrólisis, condensación aldólica, deshidratación e isomerización. Además, se requiere área superficial alta, estructuras porosas que permitan manipular las moléculas voluminosas derivadas de la biomasa y en muchos casos funcionalización posterior [1]. El objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización de materiales basados en ZrO<sub>2</sub> con elevada área superficial, porosidad jerarquizada y resistencia en condiciones severas de reacción.

**Resultados:** La síntesis se llevó a cabo con Zr(PrO)<sub>4</sub> como precursor, HCl y Pluronic P123<sup>®</sup> como agente director de estructura (ADE). Se estudió cómo influyen distintos medios de síntesis (agua, etanol e isopropanol) y métodos de eliminación del ADE (calcinación a 400 °C y extracción con etanol a 80 °C) en las propiedades fisicoquímicas. Se varió la concentración del ADE (0 a 17 %p/p), fijando las relaciones molares HCl/Zr, agua/Zr y alcohol/Zr. Los materiales se caracterizaron mediante DRX, Ads/des. de N<sub>2</sub> (77 K), TEM, FTIR y TGA/DTA.

**Tabla 1:** Área BET, volumen y diámetro de poro

Catalizador	Tipo de Isoterma	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>P</sub> (nm)
Z-W-Ex	I	132	0,11	-
Z-W-C	II - H3	49	-	-
Z-Iso-Ex	I+IV - H2	295	0,21	2,8
Z-Iso-C	IV - H2	106	0,09	3,1
Z-Et-Ex	I	116	0,08	2,5
Z-Et-C	IV - H1	103	0,17	5,2

W: agua, Iso: Isopropanol, Et: etanol, C: calcinación, Ex: extracción. [ADE]: 17 % p/p.

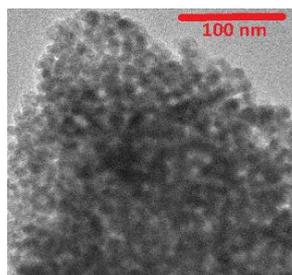


Fig. 1. Imagen TEM Z-Iso-Ex

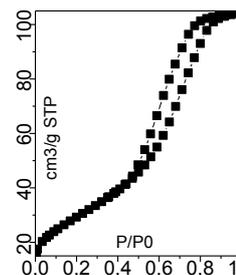


Fig. 2. Isoterma Z-Et-C

La calcinación permitió desarrollar isothermas de tipo IV típica de materiales mesoporosos (Fig. 2), excepto en medio acuoso (no poroso). Cuando el ADE fue extraído con etanol se obtuvieron materiales microporosos con mayores áreas BET en todos los medios de síntesis. Además, conservaron los grupos HO-Zr superficiales (los cuáles son eliminados a 370 °C) y resultaron activos a la conversión catalítica de la solución acuosa 6.2 g/l xilosa, 3.1 g/l arabinosa y 1.8 g/l glucosa en un reactor discontinuo. Con el material Z-Iso-Ex se obtuvieron rendimientos molares de 13.1% HMF, 25.8% furfural, 42.6% ác. láctico y 12.1% ác. fórmico a 180 °C, 45 min, 70 mg de catalizador y 10 atm de N<sub>2</sub>.

**Conclusiones:** Se sintetizaron catalizadores de ZrO<sub>2</sub> porosa a partir de métodos sol-gel con áreas BET elevadas (295 m<sup>2</sup>/g) y activos en la conversión de azúcares hacia HMF, furfural, ác. láctico y fórmico, sin funcionalización ni agregado de ácidos o bases.

**Referencias:** [1] Soler-Illia G., *New J. Chem.*, **2000**, 24, 493-499.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTRATEGIA QUIMIOMÉTRICA Y SUPRAMOLECULAR PARA LA CUANTIFICACIÓN POR HPLC DE N-METILCARBAMATOS

Ramírez Carvajal Johannes S<sup>1,2</sup>, Veglia Alicia V<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – INFIQC, Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup> Universidad Nacional de Córdoba, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Córdoba-Capital, Córdoba, Argentina, X5000HUA. e-mail: [aveglia@fcq.unc.edu.ar](mailto:aveglia@fcq.unc.edu.ar)

**Introducción:** Con el objetivo de mejorar la cuantificación simultánea de pesticidas N-metilcarbamatos, se desarrolló una metodología combinando el análisis por calibración multivariada de primer orden y resultados previos de química supramolecular.<sup>1,2</sup> Por un lado, mediante el algoritmo de mínimos cuadrados parciales (PLS) se espera la separación de bandas solapadas. Por el otro, se aprovecha la posible ventaja del incremento de la sensibilidad de la detección fluorescente debido a las interacciones supramoleculares entre los analitos y la Hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina (HPCD) en el reactor pos-columna del equipo de HPLC.

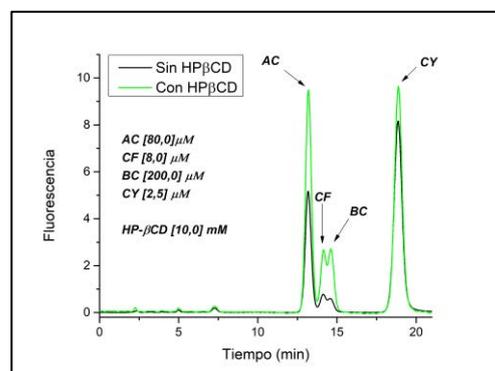
**Resultados:** las condiciones cromatográficas se indican en la **Tabla 1**, los porcentajes de MeOH y H<sub>2</sub>O seleccionados tienen en cuenta el efecto causado por el solvente orgánico en la constante de asociación del complejo formado entre el pesticida y el macrociclo.<sup>3</sup>

**Tabla.1** Condiciones cromatográfica

Flujo (mL/min)	% H <sub>2</sub> O	% MeOH	T Columna °C	Flujo Derivat (mL/min)	T Derivat °C
0,7	65	35	31,5	0,6	25

En los cromatogramas con y sin adición de HPCD mostrados en la **Figura 1** para aminocarb (AC), carbofuran (CF), bendiocarb (BC) y Carbaryl (CY), se observa que las

señales de fluorescencia aumentan en presencia de la HPCD. Los rendimientos cuánticos de fluorescencia son 1,79 para AC; 1,15 para CY y 5,87 para CF y BC con señales parcialmente solapadas y que requieren de calibración multivariada. Se presentarán los parámetros analíticos obtenidos, y LOD en ordenes de ng/mL.



**Figura.1** Cromatogramas de la mezcla con y sin HPCD Argentina

**Conclusiones:** la calibración multivariada permite la cuantificación de analitos de difícil separación cromatográfica, el aumento del rendimiento cuántico de la señal fluorescente de los analitos por el efecto supramolecular de la HPCD como agente derivatizador permite la determinación de mejores LOD cromatográficos. Los estudios de recuperación en agua de red arrojaron porcentajes superiores al 95%, dentro de los límites máximos permitidos de las regulaciones de referencia en

<sup>1</sup>Pacioni, N. L. & Veglia, A. V. Anal. Chim. Acta 583 (2007) 63–71.

<sup>2</sup>Pacioni, N. L. & Veglia, A. V. Anal. Chim. Acta 488 (2003) 193–202.

<sup>3</sup>Pacioni, N. L., Bracamonte, A. G. & Veglia, A. V. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 198 (2008) 179–185.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MATERIALES COMPUESTOS TERMOMECAQUÍMICOS INTELIGENTES IMPULSADO POR DIFERENTES FORMAS DE RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

Riberi Kevin, Bongiovanni Abel Silvestre, Molina Maria y Barbero César

Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA), UNRC-CONICET, Ruta Nacional N°36, Km 601, Río Cuarto (Córdoba) 5800, Argentina.

[kevinriber@gmail.com](mailto:kevinriber@gmail.com), [mamolina7@gmail.com](mailto:mamolina7@gmail.com), [cesarbarbero@gmail.com](mailto:cesarbarbero@gmail.com)

#### Introducción

En el presente trabajo se describe un nuevo tipo de material: nanocompuestos termomecanoquímicos inteligentes impulsados por radiación electromagnética (RE-T-Mc). Los materiales RE-T-Mc se fabrican de diferentes maneras combinando nanoestructuras de un polímero conductor (polianilina, PANI) con un hidrogel termosensible (poli (N-isopropilacrilamida), PNIPAM). La absorción de radiación electromagnética genera el calentamiento y posterior colapso del hidrogel termosensible.

#### Resultados

El resultado mecanoquímico de la aplicación de diferentes formas de radiación electromagnética sobre los materiales compuestos elaborados se resume en la Tabla 1. **SI** indica colapso de la muestra con expulsión de parte de la solución interna.

Método sintético	Estado de polianilina (PANI)	Radiación electromagnética		
		NIR	Microondas	Radiofrecuencia
INH	Protonado	SI	SI	SI
GAN	Protonado	NO	SI	SI
PIH	Protonado	SI	SI	SI
PIH	Deprotonado	SI	NO	NO
PIH	Reducido	NO	NO	NO
AMH	Protonado	SI	SI	SI

INH: Infiltración de nanopartículas de polímero conductor dentro de hidrogeles porosos.

GAH: Gelificación de la matriz de hidrogel alrededor de las nanopartículas de polímero.

PIH: Formación in-situ del polímero conductor dentro de la matriz de hidrogel.

AMH: Absorción de macromoléculas libres dentro de la matriz de hidrogel.

#### Conclusiones

Los resultados permiten el desarrollo de nanocompuestos termomecanoquímicos impulsados por diferentes formas de radiación electromagnética (RE-T-Mc). Específicamente, los polímeros conductores dispersos en hidrogeles termosensibles muestran una clara actividad RE-T-Mc. Además, el material reacciona a estímulos externos (pH, potencial redox) con efecto RE-T-Mc modulado. De esta forma, el material se convierte en un nanocompuesto inteligente RE-T-Mc.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO DE LAS RELACIONES ENTRE LA ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN DE TRIGLICERIDOS DE MEZCLAS DE ACEITE DE SOJA PARCIALMENTE HIDROGENADO Y SUS PROPIEDADES CRISTALINAS Y TEXTURALES

Romero Sandra<sup>1</sup>, Minari Roque y Collins Sebastián.

<sup>1</sup> Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Universidad Nacional del Litoral (UNL), 3000, Santa Fe, Argentina.  
sromero@intec.unl.edu.ar

#### Introducción

Las bioparafinas son productos renovables, sustentables y biodegradables competentes para sustituir a las ceras minerales (fósiles). Estas bioparafinas pueden ser producidas a partir de la hidrogenación de aceites vegetales con el fin de obtener las propiedades de dureza y punto de fusión deseables. No obstante, para optimizar las propiedades de cristalización y texturales se deben realizar otras modificaciones químicas o emplear aditivos. En este trabajo se investiga el efecto de la interesterificación química (IQ) sobre mezclas binarias de aceite de soja total (ASTH) y parcialmente (ASPH) hidrogenado, con el fin de mejorar sus propiedades físicas a partir del re-arreglo en la posición de los ácidos grasos constituyentes.

#### Resultados

Se prepararon diferentes mezclas binarias de ASTH y ASPH (índice de iodo 33.1): 50/50 y 80/20%wt. Estas mezclas fueron interesterificadas con metóxido de sodio a 90°C. Todas las mezclas se analizaron por CG determinando la composición de TAG (incluyendo sus isómeros posicionales, e.g. SSO, SOS, etc.) y se caracterizaron utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC), XRD, microscopía con luz polarizada (MLP), y test de consistencia. Se determinó que la IQ disminuye principalmente la concentración de tri-esteariana (SSS) e incrementa la concentración de isómeros SSO, SOS. Esto produce cambios en los perfiles de fusión y cristalización (DSC). A su vez se modifica favorablemente la estructura cristalina, ya que se genera una combinación de cristales  $\beta$  y  $\beta'$  (DRX) y agregados cristalinos más pequeños (MLP). Todas estas alteraciones se vieron reflejadas en una mejora sustancial de la cohesión y plasticidad, evitando las fracturas propias de los materiales originales.

#### Conclusiones

Se hallaron correlaciones entre el reordenamiento de las especies de TAG y el comportamiento de cristalización. La disminución de la concentración de SSS, y el aumento de los TAG parcialmente insaturados, disminuye el punto de fusión, el tamaño de los cristales y tiene un impacto positivo en la plasticidad de las mezclas interesterificadas. Este proceso permite obtener de forma simple bioparafinas con posibles aplicaciones industriales.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### INTERESTERIFICACION DE MEZCLAS BINARIAS DE ACEITE DE SOJA TOTAL Y PARCIALMENTE HIDROGENADO EMPLEANDO NOVOZYME 435

Romero Sandra<sup>1</sup>, Minari Roque y Collins Sebastián.

<sup>1</sup> Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Universidad Nacional del Litoral (UNL), 3000, Santa Fe, Argentina.  
sromero@intec.unl.edu.ar

#### Introducción

La interesterificación de triglicéridos (TAG) consiste en el intercambio posicional en el acil glicerol de los ácidos grasos (AG) constituyentes. Este proceso se emplea para modificar las propiedades de punto de fusión, textura y cristalinidad de materiales basados en grasas y aceites. Esta reacción no altera el perfil de ácidos grasos del material, por lo tanto se preserva la posición y la naturaleza original de los dobles enlaces. En este trabajo se realizó la Interesterificación Enzimática (IE) de mezclas de aceite de soja total (ASTH) y parcialmente (ASPH) hidrogenado utilizando lipasa B de *Cándida antártica* soportada (CALB).

#### Resultados

Se prepararon 3 mezclas binarias 80/20%wt de ASTH y ASPH (índice de iodo  $\approx$  80, 50 y 30). Las mezclas TH/PH fueron interesterificadas empleando Novozyme 435® a 90°C. Se analizó la composición de AG y TAG por CG (ver tablas). Las mezclas contienen 82.6, 86.2 y 90.9 % de ácidos grasos saturados (S) y 17.4, 13.8 y 9.1% de insaturados (I), respectivamente. Se observa que luego de la IE el contenido de S<sub>3</sub> y I<sub>3</sub> disminuye y S<sub>2l</sub> aumenta para todas las muestras, mientras que SI<sub>2</sub> solo aumenta para TH/80 ya que es en la única mezcla que aumenta el TAG SOO. Los TAG que incrementan notoriamente son POS, SOS y los que disminuyen son PSS, SSS y OOO para todas las muestras. Por otra parte se observa la presencia de nuevos TAG: SSO en la mezcla más saturada, SSO y SSL en la intermedia y SSO, SSL y SLO en la más insaturada. Estos cambios de estructura química se ven reflejados en modificaciones notables de los perfiles térmicos determinados por DSC y en su plasticidad determinada por test de penetración.

AG	TH/80	TH/50	TH/30	TAG	TH/80	TH/80 IE	TH/50	TH/50 IE	TH/30	TH/30 IE
P 16:0	10.3	10.3	10.4	S <sub>3</sub>	79.5	60.8	80.4	65.1	82.1	74.8
S 18:0	72.3	75.9	80.5	S <sub>2l</sub>	5.7	31.2	7.8	30.4	10.7	21.5
O 18:1	14.3	11.9	9.1	SI <sub>2</sub>	3.9	6.3	6.0	3.8	5.0	2.9
L 18:2	3.1	1.8		I <sub>3</sub>	10.9	2.1	5.8	0.8	2.2	0.8

FAME: P: ác. Palmítico, S: ác. Estearico, O: ác. Oleico, L: ác. Linoleico. TAG: S: Saturados, I: Insaturados

#### Conclusiones

La IE con NOVOZYME 435 produjo cambios significativos en la estructura de los TAG de mezclas de aceites de soja hidrogenada, lo cual impacta en las propiedades fisicoquímicas de los productos obtenidos.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO E IMPLEMENTACIÓN DE POLÍMEROS CONDUCTORES ORGÁNICOS BASADOS EN PORFIRINAS EN DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA.

Rubio Raul<sup>1</sup>, Durantini Javier<sup>1</sup>, Gervaldo Miguel<sup>1</sup> y Otero Luis<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>IITEMA-CONICET, Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto-CONICET Agencia Postal Nro. 3, X5804BYA Río

rrubio@exa.unrc.edu.ar

En el desarrollo de nuevos materiales para supercapacitores (SC) se busca obtener grandes superficies específicas y porosidad adecuada para los materiales de electrodo. Las estructuras dendriméricas abiertas permiten la formación de un arreglo tridimensional tipo esponja, con un gran área de contacto entre el electrolito líquido y la superficie de la película. En este trabajo, se llevó a cabo el estudio y caracterización de polímeros conductores porosos sintetizados por polimerización electroquímica sobre sustratos conductores [1]. Se implementaron monómeros de porfirinas, modificadas en su periferia con grupos electropolimerizables (Fig. 1a), y a su vez se incorporaron diferentes metales en el núcleo central (Zn, Cu, Co), los cuales modificaron los potenciales rédox de los monómeros y de los polímeros electrogenerados. Dichas películas de polímeros presentan propiedades electrónicas favorables que permiten su aplicación como material constitutivo en SC. Esta propiedad se basa en la pseudocapacitancia, la cual es generada por procesos rédox reversibles que se inducen en la película polimérica orgánica. Los grupos electropolimerizables fueron elegidos por su capacidad para formar dímeros mediante síntesis electroquímica. El monómero fue caracterizado y electropolimerizado sobre electrodos de Pt e ITO por medio de voltametría cíclica. Los altos valores de retención de capacitancia demostraron que estos polímeros orgánicos pueden ser utilizados como materiales con aplicación en almacenamiento de energía donde se necesita una alta velocidad de carga-descarga (Fig. 1b). Además, el comportamiento electrocrómico permite la aplicación en dispositivos transparentes donde los procesos de carga/descarga son mediados y observados por cambios de color en el mismo.

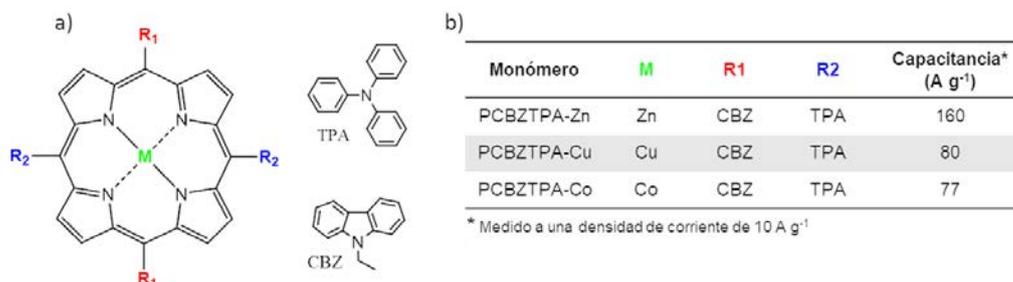


Figura 1. Estructura de los monómeros bajo estudio.

#### Referencias

- 1) Z. Zhao-Karger, P. Gao, T. Ebert, S. Klyatskaya, Z. Chen, M. Ruben, M. Fichtner, *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1–7.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DISEÑO DE SÍNTESIS APLICADO A FAMOTIDINA: COMPARACION ENTRE UNA FASE CRISTALINA DE MALATO DE FAMOTIDINA Y SU ANALOGA AMORFA.

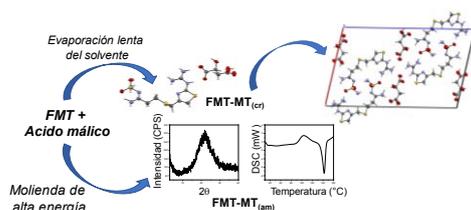
Russo Marcos<sup>1,2</sup>, Brusau Elena<sup>1,2</sup>, Ellena Javier<sup>3</sup> y Narda Griselda<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Química. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. <sup>2</sup>Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-UNSL/CONICET). <sup>3</sup>Instituto de Física de São Carlos, Universidad de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil.

[marcosgrusso@gmail.com](mailto:marcosgrusso@gmail.com)

**Introducción.** Famotidina (FMT) es un inhibidor de la secreción gástrica que presenta dos variaciones polimórficas: FMT-A y FMT-B [1]. Dado que pertenece a las drogas clase IV (baja solubilidad, baja permeabilidad) [2], es necesario desarrollar nuevas fases sólidas con propiedades farmacocinéticas mejoradas. En este estudio se reporta la preparación de una forma cristalina y otra amorfa de *malato de famotidina* (FMT – MT), por evaporación lenta del disolvente y molienda de alta energía durante 60 minutos, respectivamente. La caracterización se realizó por DRX de monocristal y polvos, espectroscopía FTIR y análisis térmico (ATG y DSC).

**Resultados y Conclusiones.** FMT – MT<sub>(cr)</sub> cristaliza en el sistema monoclinico, G.E. P2<sub>1</sub>/n, evidenciándose la transferencia de un protón desde uno de los grupos carboxílicos del ácido, al resto guanidina de FMT. La unidad asimétrica formada se encuentra además, reforzada por interacciones puente-H intermoleculares tipo N-H...O, formando un motivo estructural R<sub>2</sub><sup>2</sup> 8. El desarrollo tridimensional de la red se describe como una sucesión de capas de iones FMT<sup>+</sup> alternadas por iones MT<sup>-</sup>, estabilizada por un complejo patrón de puente-H N-H...O y O-H...O. Por su parte, FMT – MT<sub>(am)</sub> presenta el patrón de difracción típico de sólidos amorfos y una T<sub>g</sub> de 45,17 °C. El análisis por FTIR de FMT – MT<sub>(cr)</sub> es consistente con la descripción estructural; los desplazamientos en las bandas de los principales grupos funcionales involucrados en interacciones, se observan también en el espectro de FMT – MT<sub>(am)</sub>, el que exhibe las características de una fase vítrea. La estabilidad térmica de FMT – MT<sub>(cr)</sub> es mayor que la de FMT-B, la forma empleada terapéuticamente. Es esperable que, por su naturaleza, estas fases obtenidas por técnicas verdes, presenten solubilidades sensiblemente mayores a la del fármaco parental, constituyendo una alternativa superadora a la baja solubilidad de FMT-B.



Vías de síntesis de FMT-MT y principales características estructurales y fisicoquímica de las fases obtenidas.

#### Referencias

[1] Overgaard, J., et al., Acta Cryst. Sect. A, 60, 480-487 (2004). [2] Amidon, G.L. et al., Pharm. Res., 12, 413-420, 1995.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CAPTURA DE CO<sub>2</sub> MEDIANTE EL DESARROLLO DE MATERIALES BASADOS EN EL APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS INDUSTRIALES Y RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS

Sadobe Eugenia<sup>1</sup>, Vitale Paula<sup>1</sup>, Bavio Marcela<sup>1</sup> y Ramos Pamela Belén<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Av. del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría, Argentina  
eugesadobe@gmail.com

#### Introducción

Los efectos sobre el cambio climático producidos por la liberación de gases contaminantes, como CO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> en la atmósfera son una fuente de preocupación cada vez mayor en todo el mundo. Es necesario el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías de captura que consuman poca energía y presenten una relación costo-beneficio aceptable. Los ácidos húmicos son macromoléculas complejas y poseen variadas estructuras con propiedades deseables para la captura de CO<sub>2</sub>: tienen la capacidad de formar complejos metalorgánicos y poseen diferentes grupos funcionales nitrogenados. En este trabajo se presenta la síntesis del material compuesto a partir de un residuo industrial (SiO<sub>2</sub>) y aprovechamiento de la fracción húmica de lombricompost. Se evalúa su aplicación como material adsorbente de CO<sub>2</sub>.

#### Materiales y métodos

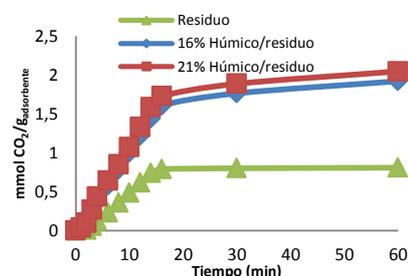
Como material soporte se utiliza un residuo compuesto mayoritariamente de SiO<sub>2</sub> (contiene un 38 % wt Si, 35 % O<sub>2</sub>, además contiene Na, Mg, Al, Ce (<10%)) proveniente del proceso de pulido y acabado del vidrio. Este residuo es secado a 100 °C, morterizado. Los ácidos húmicos provienen de un proceso de lombricompostaje de RSU. Estos fueron extraídos de la matriz de suelo mediante extracción álcali-acido-álcali (Almendros *et al.* 2010) y secado por liofilización. Para la realización del material compuesto se coloca una cantidad 1/10 v/v de ácidos húmicos en etanol 96% en agitación (15 min). Luego se le adiciona el residuo industrial en diferentes proporciones y se lo agita (2 h). Se realiza el secado a 40 °C (6 h). Los ensayos de captura se realizaron mediante la exposición de una cantidad del material compuesto a una corriente gaseosa de 16% CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (330 mL/min, 1h, 20°C). Las mediciones de CO<sub>2</sub> no adsorbido se realizaron mediante FTIR.

#### Resultados

Se construyeron las curvas de mmol CO<sub>2</sub>/g adsorbente vs tiempo para 16 % vol de CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, 20°C y 1 atm. Los residuos alcanzan capacidades de adsorción de 1,91 mmol CO<sub>2</sub>/g adsorbente y 2,05 mmol CO<sub>2</sub>/g adsorbente respectivamente para el material con 16% húmico/residuo y 21% húmico/residuo. Se evaluaron los tiempos de saturación se puede observar que el residuo y el material compuesto se saturan a los 16 min.

#### Conclusiones

Teniendo en cuenta que estos materiales son residuos y además con el agregado de menos del 25% de húmico se obtiene más del doble de adsorción de CO<sub>2</sub>, los materiales son muy prometedores y factibles de una aplicación para la eliminación de CO<sub>2</sub>.





## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PROPIEDADES ÓPTICAS DE TiO<sub>2</sub> MODIFICADO CON MANGANESO

Salas Esteban E., Morales Jesús M.N., Tulli Fiorella, Dinamarca Ángela, Borsarelli Claudio D y Morán Vieyra Faustino E.

Instituto de Bionanotecnología del NOA (INBIONATEC). CONICET – Universidad Nacional de Santiago del Estero. RN 9, km 1125. CP 4206, Santiago del Estero.

Argentina

[estebanesalas5385@gmail.com](mailto:estebanesalas5385@gmail.com)

Distintos estudios parecen indicar que Sgo. del Estero podría albergar un interesante potencial en la producción de Manganese, los cuales al día de la fecha no se encuentran explotados [1]. Por otro lado la fotocatalisis heterogénea basada en TiO<sub>2</sub> es muy utilizada debido a su elevada actividad fotocatalítica, su gran estabilidad, bajo costo e inocuidad. Una limitación del TiO<sub>2</sub> es que posee una banda de energía prohibida elevada (~3.2 eV) lo que limita notablemente su actividad como fotocatalizador bajo irradiación con luz visible. El dopado con metales de transición en este caso Mn es usado para mejorar su actividad en la región visible. La obtención de este tipo de materiales podría reimpulsar las actividades de investigación respecto al desarrollo minero del Mn y el aprovechamiento de la luz solar.

Se obtuvieron materiales de TiO<sub>2</sub> modificados con Mn mediante síntesis hidrotermal a partir de butóxido de titanio y cloruro de manganese. Los materiales obtenidos se estudiaron mediante SEM, EDS, espectroscopía microRaman, y medidas de luminiscencia en fase sólida en régimen estacionario y resuelto en el tiempo.

Los resultados de espectroscopía microRaman, indicaron un incremento en la señal, ensanchamiento en las bandas que corresponden a la fase Anatasa en el TiO<sub>2</sub> y un leve corrimiento que se deben al desorden estructural microscópico de la red de Oxígeno inducida por la incorporación del Mn [2] (Figura 1). La fofoluminiscencia resuelta en el tiempo con excitación a 340 nm, mostró un incremento en los tiempo de vida promedio para los materiales con Mn, lo que es concordante con un mayor tiempo de vida en los estados de separación de carga electrón-hueco fotogenerados [3] (Figura 2). Se complementará la caracterización de los materiales evaluando su actividad fotocatalítica en la región UV y Visible.

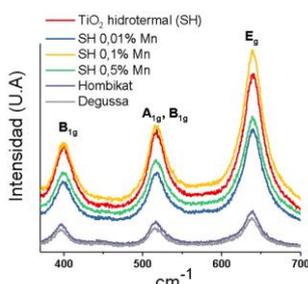


Figura 1

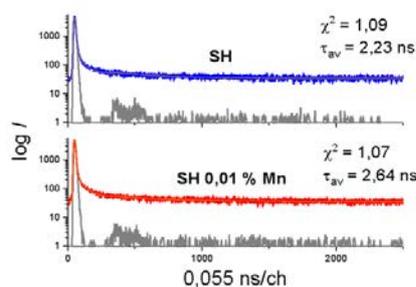


Figura 2

#### Referencias

- 1) Lannefors N. A. Informe Técnico, Dirección Gral. de Minas, Geología e Hidrología; Argentina. Las Minas de Manganese de Ojo de Agua. 1930, 5 - 19 .
- 2) Sharma S. *J. App. Phys.*, 2011, 109, 083905, 1 – 7.
- 3) Choudhury B. *J. Luminisc.*, 2013, 136: 339 – 346.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PELÍCULAS DELGADAS MESOPOROSAS DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ POR MÉTODOS DE ESTRUCTURACIÓN SUAVE

Saleh Medina Leila<sup>1,2</sup> y Zelcer Andrés<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> CIBION - CONICET, Godoy Cruz 2390 (C1425FQD), CABA, Argentina

<sup>2</sup> INQUIMAE, CONICET-UBA, Depto de Qca Inorg., Analítica, y Qca Física, FCEN-UBA  
lsmedina@qi.fcen.uba.ar

**Introducción.** La combinación del autoensamblado de micelas de surfactantes con química sol-gel ha revolucionado el desarrollo de películas delgadas mesoporosas de óxidos metálicos.<sup>1</sup> Sin embargo, algunos materiales son complejos de obtener por esta técnica. En particular, óxidos de Cr y Al, que son ampliamente utilizados en catálisis, son difíciles de obtener mediante esta técnica debido a su tendencia a la formación de hidróxidos y a la baja velocidad de sustitución del Cr(III). En este trabajo mostramos una estrategia efectiva para la preparación de óxidos mesoporosos mixtos de Al y Cr en el intervalo completo de composiciones.

**Resultados.** Se empleó una estrategia de complejación con citrato combinada con el uso de *tert*-butanol como secuestrante de cloruros para favorecer la condensación y evitar la precipitación de hidróxidos cristalinos incompatibles con el moldeado por micelas.<sup>2</sup> Como moldeante se usó F127 y los cloruros como fuente de los metales. Para lograr la hidrólisis del ión inerte Cr(III), se estudiaron 3 estrategias distintas: empleo de reductores químicos, envejecimiento del gel, y envejecimiento del sol. El uso de Zn y de ácido ascórbico permitió obtener películas delgadas continuas, pero con porosidad mal definida. El envejecimiento del film depositado a 60 °C, por el contrario, permite obtener películas con mesoporos ordenados para composiciones de hasta un 35 % molar de Cr, dando poros cada vez más desordenados a medida que aumenta su proporción. Utilizando soles envejecidos por 1 mes a temperatura ambiente, pueden obtenerse películas con mesoporos ordenados en todo el intervalo de composiciones. Los poros presentan un arreglo  $1m3m$ , y su espesor puede ser controlado entre 40 nm y 110 nm variando la velocidad de extracción. Luego del tratamiento térmico de las películas, existe una gran proporción de Cr(VI) soluble en la superficie, que produce la degradación del material al contacto con la humedad ambiente. Un tratamiento con reductores suaves permite revertir el metal a su estado +3, dando un material estable.

**Conclusiones.** Hemos desarrollado un método para obtener películas delgadas mesoporosas de óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  cubriendo todo el intervalo de composiciones. La combinación de envejecimiento del sol, con ácido cítrico como complejante y *tert*-butanol como secuestrante de cloruros permitió obtener materiales que son habitualmente preparados por métodos de moldeado duro.

#### Referencias

- 1) Innocenzi, P; Malfatti, L., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 4198-4216.
- 2) Zelcer, A et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2019**, 287, 211-219.

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA  
LA PLATA 2021

 ESPONJAS DE PDMS PREPARADAS POR *HARD TEMPLATE* PARA RUPTURA  
DE EMULSIONES

 Saleh Medina Leila M.<sup>1</sup>, Norma D'Accorso<sup>2</sup> y Negri R. Martín<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> INQUIMAE, CONICET-UBA, Depto de Qca Inorg., Analítica, y Qca Física, FCEN-UBA

<sup>2</sup> CIHIDECAR, CONICET-UBA, Departamento de Química Orgánica, FCEN-UBA

[lmedina@qi.fcen.uba.ar](mailto:lmedina@qi.fcen.uba.ar), [rmn@qi.fcen.uba.ar](mailto:rmn@qi.fcen.uba.ar), [norma@go.fcen.uba.ar](mailto:norma@go.fcen.uba.ar)
**Introducción**

Las esponjas basadas en polímeros son útiles para la absorción de solventes en mezclas y emulsiones. El polidimetilsiloxano (PDMS) se utiliza por su alta resistencia química y física. En el método *hard template*, se emplean compuestos que luego son removidos, formando poros en PDMS. En el presente trabajo se exploran diferentes compuestos como *templates* en matriz de PDMS, se evalúa la absorción de solventes, la ruptura de emulsiones aceite/agua y la reutilización.

**Resultados**

Las esponjas se prepararon mezclando el polímero base, el agente entrecruzante (Sylgard 184), el *template* y curando a 150°C. Los *templates* se removieron completamente sumergiendo las esponjas en agua (sales inorgánicas) o HCl (c) (ZnO). Las esponjas obtenidas absorben una variedad de solventes. La capacidad de absorción no depende del *template*, sino de su tamaño (cristales macroscópicos vs nanopartículas de ZnO de 50nm). Las esponjas también fueron empleadas para romper emulsiones w/o preparadas en el laboratorio (70% fase oleosa estabilizadas con span80).

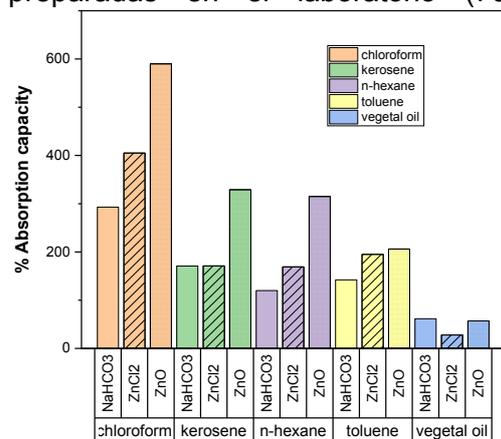


Figura 1. Absorción de solventes por esponjas preparadas con diferentes *templates* (izq.) y capacidad de ruptura de emulsiones de las emulsiones preparadas (cen.) y esponja (der.)

**Conclusiones**

Se desarrolló un método sencillo de preparación de esponjas de PDMS. Las esponjas de PDMS fueron empleadas exitosamente a escala de laboratorio para remoción de solventes orgánicos puros y para romper emulsiones de los mismos.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MATERIALES CONDUCTORES DE ION SODIO CON BASE DE TeO<sub>2</sub>

Salgado Rocio<sup>1</sup>, Terny Soledad<sup>1</sup> y Frechero Marisa<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INQUISUR – Dpto. de Química – Universidad Nacional del Sur – CONICET –

Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca, Argentina

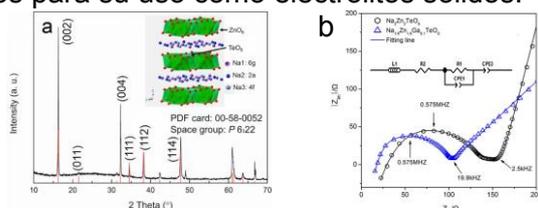
[Soledad.terny@uns.edu.ar](mailto:Soledad.terny@uns.edu.ar), [mfrechero@uns.edu.ar](mailto:mfrechero@uns.edu.ar)

#### INTRODUCCION

El desafío más importante es el desarrollo de materiales inorgánicos conductores de ion Na para su utilización en SiBs (baterías de estado sólido de ion Sodio). Dichos materiales no solo deben presentar valores de conductividad del orden de  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> a temperatura ambiente sino que también deben ser estables cuando están en contacto con los electrodos, el aire y la humedad.

El electrolito sólido conductor de ion Na que ha llamado la atención los últimos años para su aplicación como electrolito es el Na<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> (NZTO). Dicho material presenta valores de conductividad a temperatura ambiente que se encuentran por encima del rango de  $10^4$  S.cm<sup>-1</sup>, además de poseer una excelente estabilidad tanto química como electroquímica (Figuras a y b). Adicionalmente, la temperatura de síntesis de este material tiende a ser mucho menor en comparación con otros materiales conductores de ion sodio como Na-β/β' alumina o el Na<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>PO<sub>12</sub> (tipo NASICON).

El objetivo de nuestro trabajo es sintetizar mediante diversos métodos materiales de fórmula NZTO tanto amorfos como cristalinos dopados con iones divalentes (Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, etc) con el fin de conseguir un incremento en los valores de conductividad a temperatura ambiente para hacerlos aptos para su uso como electrolitos sólidos.



#### RESULTADOS

Se obtuvieron los materiales deseados sintetizados tanto por el método de estado sólido como por el método de quenching.



#### CONCLUSIONES

Se espera caracterizar los materiales sintetizados de forma estructural y eléctrica mediante diversas técnicas como DRX (confirmación de la fase presente en el caso de los materiales cristalinos y confirmación del carácter amorfo en el caso del material vítreo), FTIR, DSC (estudiar cambios de fase si las hubiera y encontrar el valor de T<sub>g</sub>) y EIS. **Ref:** Chem. Eur. J. 2018, 24, 1057 – 1061; *Journal of Power Sources* 402 (2018) 513–518



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTRUCTURAS POLIMÉRICAS BASADAS EN PORFIRINAS PARA LA INACTIVACION FOTODINAMICA DE MICROORGANISMOS

Santamarina Soffa C., Gonzalez Lopez Edwin J., Heredia Daniel A., Durantini Andrés M., Durantini Edgardo N.

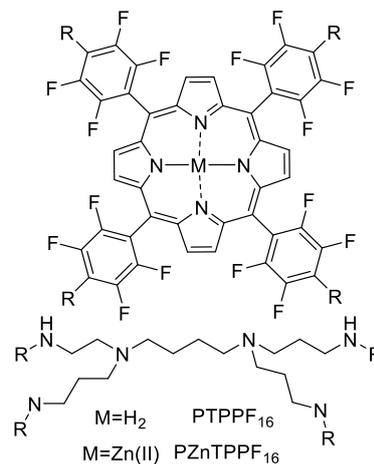
IDAS-CONICET, Departamento de Química, FCEFQYN, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nacional 36 Km 601, X5804BYA Río Cuarto, Córdoba, Argentina.  
edurantini@exa.unrc.edu.ar

#### Introducción

La inactivación fotodinámica (PDI) ha sido propuesta como una terapia alternativa para la erradicación de microorganismos patógenos.<sup>1</sup> En este sentido, los macrociclos tetrapirrólicos presentan propiedades interesantes como agentes fototerapéuticos antibacterianos.<sup>2</sup> Sin embargo, estos compuestos tienden a agregarse produciendo una disminución en la actividad fotodinámica. Por lo tanto, surge la alternativa de formar polímeros fotoactivos con una disposición definida de moléculas de porfirinas.

#### Resultados

En este trabajo, se obtuvieron dos polímeros, PTPPF<sub>16</sub> y PZnTPPF<sub>16</sub>, a partir de 5,10,15,20-tetrakis[pentafluorofenil]porfirina y su complejo con Zn(II), mediante la sustitución nucleofílica aromática usando polipropilenoimina como estructura dendrimerica. La reacción se llevó a cabo en *N,N*-dimetilformamida a temperatura ambiente por 44 h, seguida de calentamiento a 80°C por 4 h. Los polímeros se purificaron por precipitación en agua. Los espectros de absorción muestran un corrimiento batocrómico de la banda Soret de ~25 nm con respecto a los monómeros. Mediante el uso de 9,10-dimetilantraceno, se estudió la capacidad de estos polímeros para generar ROS, encontrando que ambos producen oxígeno molecular singlete. Actualmente, se encuentra en desarrollo ensayos en bacterias para establecer la capacidad antimicrobiana.



#### Conclusiones

En ambos casos se pudo obtener los productos deseados de una manera rápida y sencilla. Estos polímeros presentan aplicaciones potenciales para la PDI de bacterias en medios líquidos o para el recubrimiento de superficies asépticas.

#### Referencias

- 1) Durantini, A. M. *et al. Eur. J. Med. Chem.*, **2018**, 144, 651-661.
- 2) A. C. Scanone *et al. Photodiagn. Photodyn. Ther.*, **2018**, 24, 220-227.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### EFFECTO TRIBOELÉCTRICO EN LA INTERFACE AGUA-POLÍMERO

Mariana D. Sosa<sup>1</sup>, M. Luz Martínez Ricci<sup>1</sup>, Norma B. D'Accorso<sup>2,3</sup> y Martín Negri<sup>1,4</sup>.

1- CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

2- CONICET- Universidad de Buenos Aires. Centro de Investigaciones en Hidratos de Carbono (CIHIDECAR). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

3- Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Orgánica, Buenos Aires, Argentina.

4- Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Argentina.

marianasosa@qi.fcen.uba.ar

#### Introducción

En el presente trabajo se estudió la electrificación por fricción entre agua y polímeros. Para esto se hace rodar gotas de agua sobre una superficie polimérica (politetrafluoroetileno o poli(estireno-co-divinilbenceno) y se mide la carga eléctrica adquirida por la gota. Se expondrá un modelo para explicar el proceso, el cual predice correctamente la dependencia de la carga adquirida con el pH y la fuerza iónica de la gota, y se discutirán las diferencias encontradas para los dos polímeros mencionados.

#### Resultados

La Figura 1.a muestra la señal observada donde cada pico corresponde a una gota sensada. Esta señal varía con el pH, la fuerza iónica del agua y con la humedad relativa del ambiente.

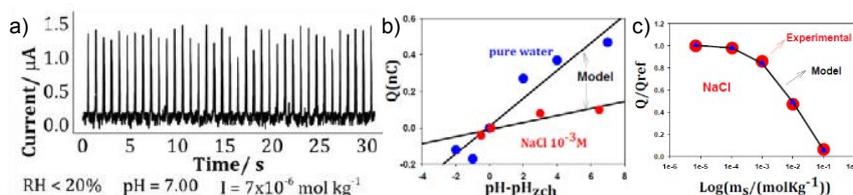


Figura 1. a) Señal medida para varias gotas cargadas por fricción contra PTFE. b) Variación de la carga de la gota al cambiar el pH ( $\text{pH}_{Zch} \cong 3$  para PTFE). c) Dependencia de la carga con la fuerza iónica y la predicción del modelo.

Se propuso que el proceso se origina en la transferencia de  $\text{OH}^-$  o  $\text{H}^+$  entre la gota y la superficie polimérica. La interface agua-polímero se modeló como un capacitor plano. Considerando el potencial químico de protones e hidroxilos en el agua y en la superficie, se obtiene la relación entre la carga observada y el pH o la fuerza iónica del agua. Las Figuras 1.b y c muestran datos experimentales y las predicciones del modelo.

#### Conclusiones

Se logró implementar un dispositivo que permite medir la electrificación por fricción entre agua y polímeros. Se propuso un modelo para interpretar la dependencia con pH y fuerza iónica de la gota, identificando como fuerza impulsora del proceso a la transferencia de  $\text{H}^+$  y/o  $\text{OH}^-$  desde la gota de agua hacia la superficie polimérica.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISIOCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### ESTUDIO INTEGRAL POR ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE PROTEÍNAS DE UNA MICROALGA SOBRE LAS PROPIEDADES FISIOCOQUÍMICAS DE GELES ÁCIDOS MIXTOS DE CASEINATO DE SODIO BOVINO Y MALTODEXTRINA

Sanchez, María F<sup>1,2,\*</sup>, Dabin, Mariel<sup>1</sup>, Risso, Patricia H.<sup>1,2,3</sup>, Ingrassia, Romina<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Cátedra de Física Biológica, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad Nacional de Rosario (UNR); <sup>2</sup> CONICET; <sup>3</sup> Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR - \*maflorenciasanchez@fcv.unr.edu.ar

*Arthrospira platensis* o espirulina es un alga verdiazulada perteneciente al género de las cianobacterias con un contenido proteico de 60-70% en base seca y propiedades bioactivas. El objetivo del trabajo fue comparar, a través de un análisis estadístico de componentes principales (ACP), las modificaciones que produce la incorporación de extracto proteico de espirulina (EPE) en geles ácidos mixtos de caseinato de sodio (NaCAS) y maltodextrina (MD). La gelación se indujo por adición de glucono-delta-lactona (GDL) en una relación %GDL/%NaCAS de 0,5, a 37 °C, a mezclas NaCAS (3-5%) y MD (0,05-0,1%), en ausencia o presencia de EPE 0,5% en solución acuosa de CaCl<sub>2</sub> 1,5%. Se evaluaron el tiempo (t) y el pH de formación del gel, la capacidad de retención de agua (CRA), el color de los geles formados (parámetros L\* a\* b\* e índice de blancura) y la textura (firmeza y fuerza de quiebre que es la máxima fuerza alcanzada antes de la ruptura del gel).

El ACP se realizó con el software de dominio público R. La primera componente principal (CP1) explicó un 55% de la variabilidad de los datos y la segunda (CP2) un 16%. La CP1 mostró una alta correlación negativa con la fuerza de quiebre, firmeza, parámetros a\* y L\* e índice de blancura y una alta correlación positiva con el tiempo de gel y el parámetro b\*, mientras que la CP2 presentó una alta correlación negativa con la CRA. El análisis del gráfico de CP1 vs. CP2 demostró que, para todas las concentraciones de NaCAS y MD, la adición de EPE promovió un mayor t, menores valores de L\* (menor tendencia al blanco), de a\* (mayor tendencia al verde) y de índice de blancura. Mientras que se obtuvieron mayores valores de b\* (mayor tendencia al amarillo) y menores valores de firmeza y fuerza de quiebre (geles menos firmes). Por otra parte, no se observaron cambios significativos en la CRA y pH de gel (p>0,05). Además, el análisis del biplot demostró que los cambios de concentración de MD, en ausencia y en presencia de EPE, no produjo cambios significativos en las variables estudiadas. Sin embargo, un aumento de la concentración de NaCAS condujo a una mayor CRA, vinculado ésto a la conformación abierta del NaCAS. En conclusión, el ACP demostró ser una herramienta estadística muy útil para analizar el efecto de múltiples variables sobre diversos parámetros de la gelación ácida proteica y las características de los geles formados y para reducir la dimensionalidad de un gran conjunto de parámetros fisiocoquímicos de geles binarios y ternarios.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### Bases Molecular de las Transiciones Morfológicas en Micelas de Surfactantes Producidas por el Encapsulamiento de Moléculas No-Polares

Zaldivar, Gervasio<sup>1</sup>, Conda-Sheridan, Martin<sup>2</sup> y Tagliacruzchi, Mario<sup>1</sup>.

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

2. Department of Pharmaceutical Sciences, College of Pharmacy, University of Nebraska Medical Center, Omaha, NE 68198-6125, USA  
mario@qi.fcen.uba.ar

Los surfactantes viscoelásticos son moléculas anfífilas que pueden autoensamblarse en micelas cilíndricas flexibles (*wormlike micelles*). El entrelazamiento de estas micelas le otorga a la solución una alta viscosidad y/o propiedades elásticas. Las micelas cilíndricas pueden además romperse y reformarse debido a fluctuaciones térmicas. El largo promedio de las micelas está controlado por un parámetro conocido como la energía de corte (*scission energy*). Este parámetro representa el costo energético de cortar una micela cilíndrica, formando dos terminaciones hemisféricas en los puntos de corte. La disminución del largo de las micelas disminuye su tiempo de relajación y, por lo tanto, baja la viscosidad de la solución.

Los surfactantes viscoelásticos son empleados como agentes promotores de viscosidad en cosmética y fluidos de fractura en la industria del petróleo. Estas aplicaciones involucran la interacción de los surfactantes con moléculas no-polares, la cual resulta en cambios morfológicos de los agregados y en las propiedades reológicas de la solución. Se ha observado que los aditivos no-polares producen un acortamiento de las micelas cilíndricas y, posteriormente, inducen una transición a micelas esféricas.

En este trabajo, estudiamos teóricamente la co-agregación del surfactante catiónico CTAB con aditivos no-polares.[1] Empleamos una teoría molecular que provee información termodinámica (incluida la energía de corte) y detalle estructural del sistema (ubicación, conformación y orientación de los componentes). Empleando la teoría molecular, predijimos el diagrama de morfología del sistema y la energía de corte de las micelas cilíndricas en función del largo, hidrofobicidad y contenido del aditivo no-polar. Observamos un buen acuerdo entre estas predicciones y medidas experimentales en la literatura. En general los aditivos se ubican preferentemente en las terminaciones hemisféricas de las micelas, lo cual resulta en una disminución de la energía de corte y, por lo tanto, en un acortamiento de las micelas, tal como se observa en los experimentos. Sin embargo, los detalles mecánicos de esta transición dependen fuertemente de la distribución del aditivo dentro de los agregados. Por ejemplo, dependiendo de su hidrofobicidad, los aditivos pueden ubicarse en el núcleo micelar o en la interface núcleo/corona. Estas distribuciones dan lugar a diferentes mecanismos para el acortamiento de la longitud de las micelas cilíndricas y su eventual transición a micelas esféricas con el aumento de la concentración de aditivo.

#### Referencias

- 1) Zaldivar, G., Conda-Sheridan, M., Tagliacruzchi, M., *Langmuir*, **2021**, Acepado, DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c03421.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### SUPERFICIES ANTIBACTERIANAS ESTIMULADAS POR LUZ VISIBLE

Tebele M. Florencia, Paris Gaston y Zelcer Andrés.

CIBION - CONICET, Godoy Cruz 2390 (C1425FQD), CABA, Argentina  
florencia.tebele@cibion.conicet.gov.ar

**Introducción.** Los problemas causados por el *biofouling* y la transmisión de patógenos por contacto indirecto hacen necesaria la búsqueda de superficies que impidan el desarrollo bacteriano.<sup>1</sup> En este trabajo utilizamos recubrimientos delgados de óxidos mesoporosos de zirconia como molde y soporte para la preparación de nanopartículas de oro (AuNPs), y estudiamos el efecto del sistema en el desarrollo bacteriano tanto en presencia como en ausencia de luz.

**Resultados.** Estudiamos el desarrollo de *E. coli* sobre tres distintos tipos de superficies: películas de  $ZrO_2$  densas ( $dZrO_2$ ), películas mesoporosas de  $ZrO_2$  ( $mZrO_2$ ), y películas mesoporosas de  $ZrO_2$  con nanopartículas de Au depositadas dentro de los poros ( $Au@mZrO_2$ ). En todos los casos, estudiamos asimismo el efecto de la iluminación con luz verde (525 nm) sobre el crecimiento bacteriano. Las superficies fueron preparadas utilizando sol-gel acoplado a autoensamblado de surfactantes inducido por evaporación. Las nanopartículas fueron depositadas dentro de los mesoporos utilizando ciclos de adsorción- reducción.<sup>2</sup>

Las muestras se incubaron a 37°C expuestas a suspensiones de *E. coli* de carga controlada, y se cuantificó el desarrollo por observación directa (microscopía SEM) e indirecta (UFC/cm<sup>2</sup> y ensayo de rezasurina).

En el caso de las superficies de  $Au@mZrO_2$ , luego de una incubación de 24 horas, se ha hallado que la presencia de luz funciona efectivamente como un inhibidor de la adhesión bacteriana. Las muestras incubadas en la oscuridad no presentan una diferencia significativa de crecimiento entre las superficies de zirconia densas ( $dZrO_2$ ) y mesoporosas con ( $Au@mZrO_2$ ) y sin ( $mZrO_2$ ) oro: por lo que los ensayos cruzados muestran claramente que el efecto sólo está presente en las muestras con oro que son expuestas a la luz.

**Conclusiones.** Las películas mesoporosas delgadas de  $ZrO_2$  son plataformas versátiles para la preparación de nanopartículas de oro soportadas. La iluminación de la superficie dentro de la frecuencia de absorción plasmónica de las AuNPs tiene un marcado efecto bactericida, proveyendo un método simple y efectivo para la preparación de superficies antibacteriales estimulables.

### Referencias

- 1) S. S. Cassidy, *et al*, *PLoS Pathogens* **2020**, 1–10.
- 2) I. L. Violi, *et al*, *RSC Advances* **2017**, 7, 26746-26755



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### PELÍCULAS DELGADAS, CONDUCTORAS Y TRANSPARENTES, DE ÓXIDO DE ZINC DOPADO CON ALUMINIO

Tentor Carmody, Mateo<sup>1</sup>; Benvenuto, Ariel<sup>2</sup> y Schmidt, Javier Alejandro<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales, Facultad de Ingeniería Química, UNL, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, Argentina, [mateotentorc@gmail.com](mailto:mateotentorc@gmail.com)

<sup>2</sup> Área de Física de Semiconductores, Instituto de Física del Litoral, Güemes 3450, Santa Fe, Argentina, [schmidt.javier@gmail.com](mailto:schmidt.javier@gmail.com)

**Introducción:** La combinación de una alta conductividad eléctrica con una alta transparencia óptica es difícil de encontrar en un material, pero resulta de mucha utilidad en dispositivos que requieran un contacto eléctrico que permita el paso de la luz. Algunos óxidos semiconductores dopados cumplen con estas características, por lo que han sido muy estudiados.<sup>1)</sup> Tal es el caso del óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al), que puede ser preparado por distintos métodos. En este trabajo, estudiamos la deposición del ZnO:Al por pulverización catódica asistida por un campo magnético (*magnetron sputtering*) y analizamos la influencia de las condiciones de deposición sobre las propiedades del material resultante.

**Resultados:** Realizamos deposiciones superponiendo un campo eléctrico continuo con uno alterno de radiofrecuencia, variando la tensión de polarización de continua entre 200 y 1500 V. Realizamos la caracterización óptica midiendo el espectro de transmitancia de las películas delgadas depositadas sobre vidrio, en un rango entre 350 y 900 nm. A partir de estas medidas obtuvimos el espesor, el índice de refracción y el coeficiente de absorción. Obtuvimos valores de transmitancia mayores al 80 % para longitudes de onda por encima del borde de absorción. Encontramos que la velocidad de deposición aumenta con la tensión de polarización aplicada, y es de entre 8 y 24,4 nm/min. El índice de refracción, en el límite de longitudes de onda largas, da valores que oscilan entre 1,55 - 1,80. El gap óptico del material resulta de 3,10 - 3,39 eV. Para la caracterización eléctrica, realizamos medidas de conductividad en función de la temperatura, a partir de las cuales obtuvimos la energía de activación de la conductividad; y mediciones de efecto Hall, que nos permitieron conocer el tipo, la movilidad y la concentración de los portadores de carga. La conductividad eléctrica a temperatura ambiente estuvo en el rango de 0,1 - 13,8  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . La energía de activación resultó de 0,041 - 0,046 eV. Encontramos que el semiconductor es tipo-n, con transporte de cargas mayoritariamente por electrones. La movilidad Hall está en el rango de 1 - 3  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , y la concentración de electrones libres resulta de 2 - 6  $\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

**Conclusiones:** El método de *magnetron sputtering* resulta adecuado para depositar ZnO:Al con buenas propiedades ópticas y eléctricas, que lo hacen apropiado para actuar como contacto frontal en dispositivos optoelectrónicos.

#### Referencias

- 1) Ma C., Lu X., Xu B., Zhao F., An X., Li B., Sun L., Jiang J., Chen Y., Chu J., *Journal of Alloys and Compounds*, **2019**, 774, 201-209.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### BORATO-FOSFATO: NUEVOS MATERIALES CONDUCTORES DE ION SODIO

Terny Soledad<sup>1</sup> y Frechero Marisa<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INQUISUR – Dpto. de Química – Universidad Nacional del Sur – CONICET –  
Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca, Argentina  
[Soledad.terny@uns.edu.ar](mailto:Soledad.terny@uns.edu.ar), [mfrechero@uns.edu.ar](mailto:mfrechero@uns.edu.ar)

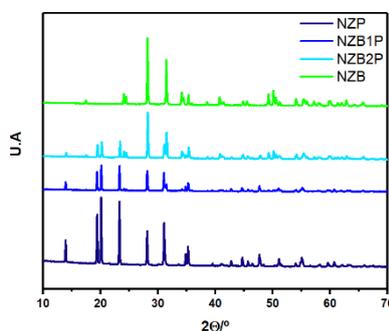
#### INTRODUCCION

Un gran número de materiales han sido sugeridos como candidatos para ser utilizados en baterías de ion sodio. Dada la alta movilidad de iones  $\text{Na}^+$  dentro de la red tridimensional romboédrica con estructura R3c, el material tipo NASICON,  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  se destaca dentro de este grupo de materiales. Debido a su estructura cristalina única y a la posibilidad que presenta de generar diferentes sustituciones iónicas, la familia de compuestos NZP es elegida dado que presenta baja expansión térmica, alta conductividad iónica, alta estabilidad química y alta resistencia a las radiaciones.

El objetivo de nuestro trabajo es sintetizar tanto mediante el método de estado sólido así como por el método sol-gel nuevos materiales conductores iónicos, de fórmula  $\text{NaZr}_2(\text{BO}_3)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ . Se espera sintetizar los materiales descritos anteriormente y caracterizarlos estructural y eléctricamente mediante diversas técnicas como DRX (confirmación de la fase presente), FTIR, DSC (estudiar cambios de fase si las hubiera) y EIS.

#### RESULTADOS

Se sintetizaron nuevos materiales mediante el método del estado sólido. A partir de la técnica de DRX se puede observar la evolución de la estructura cristalina de los materiales a medida que se produce la sustitución aniónica. Por otro lado a partir de su caracterización eléctrica podemos ver que los materiales estudiados hasta la fecha demuestran tener carácter iónico.



#### CONCLUSIONES

Se sintetizaron nuevos materiales conductores de ion sodio mediante el método de reacción en estado sólido. Dichos materiales fueron caracterizados estructural y eléctricamente. De los resultados obtenidos se puede sugerir que los materiales tienen grandes chances de ser aptos para uso como electrolitos sólidos.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE LA PLATA



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GELATINA DE PIEL DE MERLUZA EXTRAÍDA DEL GOLFO SAN JORGE.

Tiedemann, M. Cecilia <sup>(1)</sup>; Mallea, Ana <sup>(1)</sup>; Ávila, Adelaida <sup>(1)</sup>; Martinelli, Marisa<sup>(2)</sup>.

(1) Dpto Química, Fac. Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco. Comodoro Rivadavia, Chubut.

(2) (IPQA)-Conicet. LaMaP. Depto Qca Orgánica. Facultad de Ciencias Químicas. UNC

[mc\\_tiede@yahoo.com.ar](mailto:mc_tiede@yahoo.com.ar)

#### INTRODUCCIÓN

La gelatina, es el producto de la hidrólisis parcial del colágeno de los mamíferos principalmente de la piel y huesos de porcinos y bovinos.<sup>(1)</sup> Como alternativa, puede ser obtenida también de subproductos y desechos provenientes de pescado, como pieles y menudencias. El principio general de obtención de gelatina consiste en una extracción ácida o básica, seguida por una clarificación, desmineralización y finalmente es concentrada. En el presente trabajo, se propone caracterizar la gelatina obtenida a partir de piel de merluza (*Merluccius hubbsi*) extraída del Golfo San Jorge. La gelatina fue obtenida mediante dos metodologías diferentes denominadas 1 y 2.

#### RESULTADOS

El rendimiento gravimétrico obtenido fue de 4,09 y 14,91 % para el método 1 y 2 respectivamente. El uso de clarificantes (carbón activado) permitió obtener un producto con mejor apariencia en cuanto a color y olor. Las condiciones de tiempo y de temperatura de secado utilizadas en la metodología 2, ayudaron a disminuir la desnaturalización de la proteína y obtener un mejor rendimiento gravimétrico; por lo que se caracterizó la gelatina obtenida por esta metodología. La gelatina posee un punto isoeléctrico de 5,1 similar al de la gelatina comercial de tipo B, ambas obtenidas por extracción alcalina. El perfil electroforético posee una distribución de masas moleculares características de las gelatinas con tres bandas correspondientes a las cadenas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Las masas moleculares de las cadenas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  fueron 134,4 kDa, 178,8 kDa y 202 kDa respectivamente. Por la técnica de cold-casting se obtuvieron películas de aspecto homogéneo y transparente, rígidas y quebradizas, que se disolvieron rápidamente en contacto con el agua o buffer. La permeabilidad al vapor de agua fue  $9,14 \cdot 10^{-11} \text{ g Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$  a 20 °C.

#### CONCLUSIÓN

Los rendimientos en la extracción de la gelatina a partir de piel de merluza común del Golfo San Jorge son afectados por el tipo de proceso de extracción empleado. Los resultados demuestran que es viable la obtención de gelatina a partir de piel de merluza con atributos similares a la gelatina comercial

#### BIBLIOGRAFÍA

- 1) Huag, J.I; Draget, I.K; Smidrod,O. Physical and rheological properties of fish gelatin compared to mammalian gelatin. Food Hydrocolloids, Oxford, v.18, n.2, p.203-213,2004.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MICROSCOPIA CONFOCAL RAMAN CON TEMPERATURA CONTROLADA PARA EL ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE ANTLERITA DURANTE SU IDENTIFICACION EN PINTURA MURAL COLONIAL ANDINA

Tomasini Eugenia<sup>1,2</sup>, Costantini Ilaria<sup>3</sup>, Castro Kepa<sup>3</sup> y Madariaga Juan Manuel<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Investigación en Arte, Materia y Cultura (IIAC, Universidad Nacional de Tres de Febrero), Avda. Antártida Argentina 1355 (C1104ACA), CABA, Argentina.  
E-mail: eugeniatomasini@gmail.com

<sup>2</sup> CONICET, Godoy Cruz 2290 (C1425FQB) CABA, Argentina.

<sup>3</sup> Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad de País Vasco UPV/EHU, P.O. Box 644, 48080, Bilbao, País Vasco, España.

**Introducción:** El estudio del patrimonio cultural colonial andino contribuye al conocimiento de la historia cultural y social de la región. La falta de una base de datos de pigmentos minerales y del estudio de sus procesos de degradación, es un problema para su identificación. En la identificación por espectroscopia Raman del mineral antlerita ( $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ) por primera vez en el arte colonial,[1] se mostró como un mineral inestable bajo el haz del láser dificultando su identificación. Aquí se presentan los resultados del estudio del proceso de degradación mediante el uso de una celda de temperatura acoplada al espectrómetro Raman para el análisis en atmosfera controlada.

**Resultados:** Se estudió la degradación inducida por láser en muestras de pintura y minerales de antlerita para contribuir a su identificación por espectroscopia Raman. La degradación se produjo a potencia máxima (785 nm con una potencia de la fuente de 300 mW) observándose el espectro del producto de degradación tenorita ( $\text{CuO}$ ), con bandas ensanchadas y desplazadas hacia bajas frecuencias atribuido principalmente a la formación de un compuesto amorfo debido a las altas temperaturas. Se realizaron pruebas con la platina de temperatura (Linkam THMS600- Renishaw) con una rampa de 50-600°C y registrando el espectro con el 1% de la potencia del láser. Se reconocieron los espectros Raman de la antlerita hasta 560°C, aunque disminuye la intensidad de su banda a 989  $\text{cm}^{-1}$  a partir de los 230°C. También se observó su ensanchamiento y desplazamiento en unos 10  $\text{cm}^{-1}$ . En el análisis de la muestra luego de su enfriamiento, se observaron bandas de tenorita y antlerita. Por lo que la temperatura de 600°C no es suficiente para provocar una degradación completa del mineral antlerita.

**Conclusiones:** Si bien se ha mostrado la sensibilidad de la antlerita a la alta potencia del láser, los análisis Raman con temperatura controlada mostraron que a baja potencia la degradación se produce a partir de los 560°C. Sin embargo, el desplazamiento de la banda principal de la antlerita hacia longitudes de onda más cortas podría causar una caracterización incorrecta durante los análisis Raman. Esto aporta al desarrollo de una metodología para la identificación de materiales y a la construcción de una base de datos de minerales locales usados en arte colonial.

#### Referencias

- 1) Tomasini, E.; Castellanos Rodríguez, D.; Gómez, B. A. de Faria, D. L. A.; Rua Landa, C., Siracusano, G.; Maier, M.S. *Microchem. J.*, **2016**,128, 172-180.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVOS TERMORRESPONSIVOS COMBINANDO PARTÍCULAS DE COVERSIÓN ASCENDENTE Y PELÍCULAS DELGADAS MESOPOROSAS

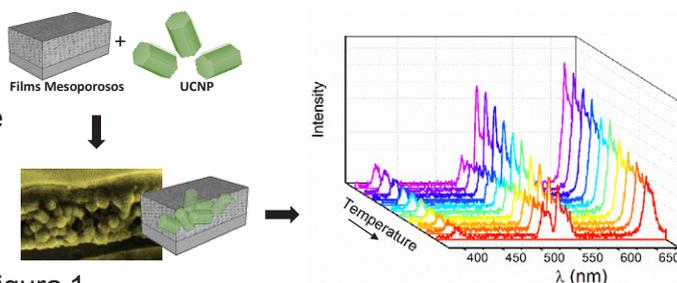
Torresan María Fernanda<sup>1</sup>, Morrone Josefina<sup>1</sup>, Sorbello Cecilia<sup>2</sup>, Etchenique Roberto<sup>2</sup>,  
Angelomé Paula C.<sup>1</sup>, Wolosiuk Alejandro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Gerencia Química & Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, CONICET, Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA San Martín, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup> DQIAyQF – INQUIMAE – CONICET, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, AR-1428 Buenos Aires, Argentina

fertorresan@gmail.com

**Introducción:** En este trabajo se presentan plataformas transparentes y novedosas basadas en la combinación de nanopartículas de tipo “upconverting” (UCNPs) de NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> y películas delgadas mesoporosas de óxidos metálicos (MOTFs), como se muestran en la Figura 1.



Estas películas compuestas son capaces de emitir luz visible al ser irradiadas en la región del infrarrojo cercano (NIR), es decir que conservan la capacidad de conversión ascendente característica de las UCNPs. Dicha emisión es dependiente del medio en el que se encuentran las partículas, particularmente de la temperatura<sup>1)</sup> por lo cual estos materiales compuestos fueron empleados como sensores de temperatura.

**Resultados:** Las UCNPs se obtuvieron por el método de termólisis y fueron depositadas en un sustrato de vidrio a través de la técnica de *spin coating*. Los MOTFs se prepararon por el método sol gel combinado con autoensamblado de surfactantes, y fueron depositados por *spin coating* por encima de las UCNPs dando lugar a las plataformas finales. La caracterización de las películas compuestas indica que las mismas combinan las propiedades de ambos materiales de partida. Así, los MOTFs proveen estabilidad a la película de UCNPs y conservan su porosidad altamente ordenada y accesible. Las medidas de temperatura con las películas compuestas se basaron en el cambio de la relación entre las intensidades relativas de dos bandas a diferentes longitudes de onda y del tiempo de vida de las distintas señales.

**Conclusiones:** El empleo de las plataformas obtenidas como sensores de temperatura arrojó resultados prometedores, con proyecciones a futuro para su empleo para análisis térmico de reacciones que tengan lugar en espacios confinados tales como los poros del MOTF.

1) Geitenbeek, R. G., Prins, P. T., Albrecht, W., Van Blaaderen, A., Weckhuysen, B. M., Meijerink, A. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces* **2017**, *121*, 3503-3510.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### REVALORIZACIÓN DE COMPUESTOS BIOACTIVOS EMPLEANDO NIOSOMAS COMO TRANSPORTADORES

María Emilia Arriaga, Noelia D. Machado, Raquel V. Vico y Mariana A. Fernández.

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET).  
raquel.vico@unc.edu.ar

La nanotecnología permite optimizar el transporte, preservación y liberación de compuestos bioactivos obteniéndose productos con propiedades mejoradas respecto a sistemas convencionales. Los sistemas vesiculares, consisten en bicapas concéntricas resultantes del autoensamblado de las moléculas anfifílicas que los constituyen, cuando se exponen a un medio acuoso. En particular, las vesículas formuladas por surfactantes no iónicos se denominan *niosomas*. Estos sistemas juegan un papel importante en el transporte de principios activos, ya que proveen protección, estabilidad y biodisponibilidad, reduciéndose notablemente los costos de su elaboración si se los compara con otros sistemas vesiculares como los liposomas. El desarrollo de sistemas transportadores cuyos costos y manufactura sean accesibles, tiene importancia en la revalorización de fármacos especialmente aquellos utilizados para el tratamiento de enfermedades desentendidas o de alta incidencia, tal como Anfotericina B (AmB)<sup>3</sup>. AmB se utiliza para el tratamiento de leishmaniasis y candidiasis sistémicas. Por su parte, en nuestro laboratorio se formularon niosomas a partir de Tween 80 y Span 80<sup>1</sup> los que resultan muy eficientes para el transporte de diferentes compuestos.

En este trabajo se evalúa la capacidad de niosomas para transportar AmB y se compara su aptitud frente a otros compuestos con diferente complejidad estructural como Vitamina B12 (VitB12) y el antioxidante Resveratrol (RSV). Como parámetro de optimización y comparación entre los diferentes principios activos, se utilizó la eficacia de encapsulación (EE), definida como la cantidad de compuesto encapsulado en relación a la cantidad total añadida. El EE fue de 47%, 11% y 70% para RSV, VitB12 y AmB, respectivamente. Particularmente, AmB demostró ser eficientemente incorporada y mantenida en las vesículas por un largo período de tiempo (3 meses). Además fue posible, variando la cantidad inicial de AmB añadida al sistema, obtenerla en su forma monomérica o auto-asociada, lo cual condiciona la toxicidad del fármaco. La incorporación de AmB a los niosomas en baja concentración favorece su desagregación prevaleciendo la forma monomérica que se propone como menos tóxica. La diferencia en EE de los diferentes compuestos se puede relacionar con la estructura del compuesto encapsulado y de las interacciones favorecidas con los surfactantes. Los sistemas vesiculares propuestos presentan características satisfactorias para su empleo tanto en la producción de alimentos enriquecidos con compuestos antioxidantes como para el transporte de fármacos hidrofóbicos.

#### Referencias

- 1) Machado, N. et al. *RSC Adv.*, **2018**, 8, 29909.
- 2) Machado, N. et al. *Coll. Surf. B: Biointerfaces*, **2020**, 186, 110711.
- 3) Nocelli, N. et al. *Heliyon*, **2021**, 7, article N° E06056.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### BORATOS DE LITIO CON CAPACIDAD CAPTURADORA DE CO<sub>2</sub>

Cristian Villa-Pérez<sup>1</sup>, Pierre Arneodo<sup>2</sup>, D. Beatriz Soria<sup>1</sup> y Fabiana Gennari<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> CEQUINOR (UNLP – CONICET), La Plata (1900), Bv.120-1465.

<sup>2</sup> Centro Atómico Bariloche (CAB-CNEA), S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

[cristianvilla@quimica.unlp.edu.ar](mailto:cristianvilla@quimica.unlp.edu.ar)

**Introducción.** Las emisiones de CO<sub>2</sub> representan el 86 % de los gases de efecto invernadero con origen antrópico. Por esto, uno de los desafíos que enfrenta la comunidad científica es encontrar soluciones que reduzcan y/o mitiguen las emisiones de CO<sub>2</sub> originadas por la actividad humana. El objetivo general de este trabajo es desarrollar, caracterizar y evaluar materiales cerámicos basados en litio para la captura selectiva de CO<sub>2</sub> en el sitio de generación. Existe sólo un reporte sobre el uso de Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> como material capturador de CO<sub>2</sub>, motivando el interés en profundizar su caracterización<sup>1</sup>.

**Resultados.** El Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> fue sintetizado por una vía mecano-térmica, la cuál es más rápida y conveniente en cuanto al escalado que los métodos previamente reportados. Se estudiaron diferentes condiciones experimentales de síntesis con el objetivo de obtener materiales con la mayor pureza de fase posible. Tanto los productos obtenidos, así como los intermediarios del proceso, fueron estudiados por DRX de polvo, análisis térmicos (TG - DSC) y espectroscopías FTIR y Raman. Se logró obtener una única fase de Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> al cabo de una molienda Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (3:2) seguida por un tratamiento térmico a 600 °C. Las espectroscopías vibracionales indican que la superficie de los materiales obtenidos a T > 500°C se encuentra hidroxilada, lo que resultaría beneficioso en el proceso de captura del CO<sub>2</sub><sup>2</sup>. Se hicieron estudios preliminares de captura de CO<sub>2</sub> tanto para el borato de litio puro, como para materiales dopados con Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>, encontrándose en estos últimos una mayor capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, y también un mejor comportamiento de regeneración.

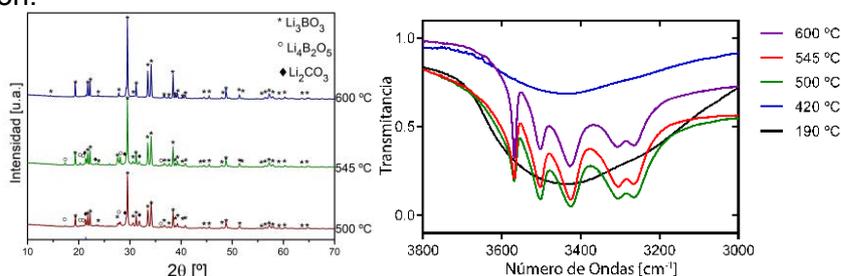


Figura 1. Patrones de DRX y espectros FTIR de muestras tratadas a diferentes T.

**Conclusiones.** El material cerámico Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> fue obtenido mediante un método mecano-térmico. Los estudios espectroscópicos indican la hidroxilación superficial del material, lo que puede promover la captura de CO<sub>2</sub>. Una mayor capacidad de captura de CO<sub>2</sub> se observa en los materiales dopados con Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>.

#### Referencias

- 1) Harada, T. and Hatton, T. *J. Mater. Chem. A* **5**, 22224–22233 (2017).
- 2) Santillán-Reyes, et. Al. *Int. J. Greenh. Gas Control* **5**, 1624–1629 (2011).



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN AGUA

Vinuesa Ariel José<sup>1</sup>, Saux Clara<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) CONICET-Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Lopez esq Cruz Roja Argentina (5016) Córdoba

arielvinuesa@gmail.com

#### Introducción

Considerando la importancia de los procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de aguas contaminadas y, entre ellos, los fotocatalizados, se presentan en este trabajo los resultados de fotooxidación del colorante Naranja de Metilo (NM). Para ello se utilizó un material zeolítico natural (Z1) modificado con hierro mediante impregnación húmeda. Los resultados fueron comparados con el desempeño de una zeolita Y comercial modificada por el mismo procedimiento. Los materiales fueron caracterizados por DRX, TG, BET, ICP, Isotermas de adsorción de  $N_2$ , DRS UV-Vis y  $H_2$ -TPR para determinar sus características fisicoquímicas y el efecto provocado por los tratamientos a los que se sometieron los materiales de partida.

#### Resultados y Conclusiones

Los patrones de DRX indican que el material natural está compuesto principalmente por zeolita de la familia HEU, clinoptilolita, y cuarzo. No se registran daños en la estructura, ni fases identificables de óxidos de hierro. Los espectros de DRS UV-Vis muestran mayor proporción de señales atribuidas a clusters nanométricos (300-600 nm) en el soporte natural. En cuanto a la actividad catalítica, para ambas matrices zeolíticas se observa una correlación entre la carga de Fe y la velocidad de decoloración. Sin embargo, la clinoptilolita siempre presenta un mejor desempeño (Fig 1). Esto puede deberse al hierro presente en el material natural. Los resultados más prometedores se obtuvieron con Z1-6Fe, combinando decoloración completa y estabilidad de la fase activa.

Se evaluó el rol de la aireación realizando reacciones con aire,  $N_2$  y  $O_2$  en Z1-6Fe (Fig 2). El mecanismo principal sería la generación de radicales  $^*OH$  por la fotólisis de complejos Fe- $H_2O$  ayudada por la presencia de  $O_2$ . Adicionalmente, se analizó la actividad del material con el agregado de 50  $\mu$ l de  $H_2O_2$ . El resultado fue un marcado aumento en la velocidad de decoloración.

Figura 1: Decoloración de NM de Z1-xFe e Y-xFe

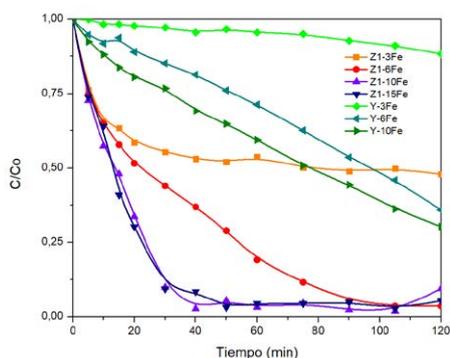
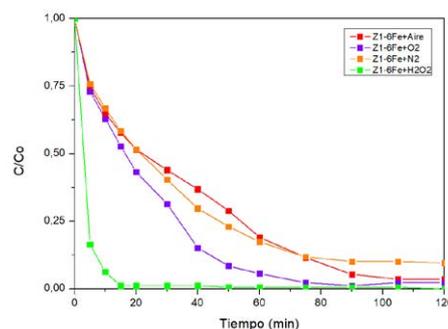


Figura 2: Decoloración de NM con Z1-6Fe y aire,  $N_2$ ,  $O_2$  y  $H_2O_2$





## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE UN NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO BASADO EN METALOPORFIRINAS

Soto Espinoza Silvia, Cros Berenice, Ávila Sofía, Lezcano Gabriela, Dabas Paula Cecilia,  
Carballo Romina, Vizioli Nora\*.

IQUIFIB-CONICET, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA

[\\*nvizioli@ffyb.uba.ar](mailto:nvizioli@ffyb.uba.ar)

#### Introducción

La preparación de la muestra es un aspecto fundamental del análisis químico, en especial, en matrices complejas de origen biológico; y el enriquecimiento del analito a través del uso de fases sólidas de extracción resulta ser un área en continuo desarrollo<sup>1</sup>. En este trabajo, presentamos la síntesis, caracterización y aplicación de un nuevo material nanocompósito basado en nanopartículas magnéticas funcionalizadas con metaloporfirinas (CuPPIX@MNPs), con alta afinidad hacia péptidos que contengan residuos de histidina<sup>2</sup>. Las características intrínsecas del modificador junto con las propiedades magnéticas del soporte ofrecen una interesante estrategia en el diseño de fases sólidas magnéticas de extracción (MSPE).

#### Resultados

Se obtuvieron nanocompuestos magnéticos a partir de la electropolimerización de CuPPIX en medio orgánico sobre nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Las CuPPIX@MNPs fueron caracterizadas por SEM/EDX, FTIR y se obtuvieron los valores de saturación magnética para ambos nanomateriales, MNPs sin modificador (74 emu g<sup>-1</sup>) y CuPPIX@MNPs (43 emu g<sup>-1</sup>). El comportamiento de estos materiales como MSPE fue evaluado frente a péptidos (angiotensina, oxitocina, bradiquinina y metionina-encefalina) y los mecanismos adsorción-desorción fueron descriptos mediante sus respectivas isotermas. A pH 7, las CuPPIX@MNPs muestran una selectiva adsorción hacia angiotensina I (90 % de adsorción vs 49 % para las MNPs desnudas). Los parámetros del ajuste de las isotermas respectivas fueron: q<sub>m</sub>=2.55 mg g<sup>-1</sup> y b=0.012 L mg<sup>-1</sup> para el modelo de Langmuir (MNPs), y K<sub>f</sub>=0.4105 mg g<sup>-1</sup> y n=2.09 para el modelo de Freundlich (CuPPIX@MNPs).

#### Conclusiones

Las CuPPIX@MNPs exhiben alta afinidad hacia angiotensina I a pH 7, y han sido estudiadas y propuestas como un nuevo nanomaterial para el pretratamiento de muestras. Su comportamiento y su aplicación como MSPE frente a distintos péptidos y agentes complejantes fueron evaluados.

#### Referencias

- 1) X. Fang, J. Yao, X. Hu, Y. Lib, G. Yan, H. Wu, C. Deng. Talanta 207 (2020) 120313.
- 2) A. Yone, R. Carballo, D. Grela, I. Rezzano, N. Vizioli. Electrophoresis 32 (2011) 2840-2847.



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### MOLIENDA REACTIVA Y CARACTERIZACIÓN DE GRANOS DE CAFÉ AGOTADOS PARA SU REVALORIZACIÓN

Young Javier Gonzalo<sup>1</sup>, Suñol-Martínez Juan José<sup>2</sup>

<sup>1</sup> INFAP-CONICET-UNSL, Almirante Brown 869, San Luis, Argentina.

<sup>2</sup> Departamento de Física, Politécnica II, Universitat de Girona, Girona, España.  
[ing.jgyoung@gmail.com](mailto:ing.jgyoung@gmail.com)

**Introducción:** El café es una de las bebidas más populares del mundo, y también una de las más importantes *commodities* después del petróleo [1]. Los residuos generados –si su disposición final no es correcta– provocan lixiviados que son perjudiciales para el suelo y el agua subterránea. Últimamente han aumentado los estudios de revalorización de los mismos, en sincronía con el concepto de “economía circular”, como antioxidante, adsorbente de metales pesados, biocombustible, y fuente de energía renovable [1]. En el presente trabajo, se evalúa la molienda reactiva de granos de café molido, con la incorporación de urea (aportante de nitrógeno) y carbonato de potasio (solvente sólido), y la caracterización de los materiales post-molienda por difracción de rayos X (DRX).

**Resultados:** La relación másica usada en la molienda de granos de café agotados:urea:K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fue 1:1:0, 1:1:1 y 1:1:2 (muestra 0, 1 y 2, respectivamente). Los materiales se molieron en un molino Fritsch Pulverisette 7, por 60 min a 800 rpm, usando 7 bolas de Ø1 cm de acero inoxidable endurecido en un vial de 45 ml, con una energía de impacto de bola de 114,11 mJ/golpe, con una frecuencia de impacto de 420/s. La energía cinética acumulada liberada por peso fue de 5,75.10<sup>7</sup> mJ/g para las muestras 0 y 1, y 4,31.10<sup>7</sup> mJ/g para la muestra 2. Los resultados del análisis de DRX se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Análisis de DRX

Muestra	Fases cristalinas	PDF
0	Urea	01-072-1196
1	Urea Carbonato de potasio Ácido benzoico	01-072-1196 16-0820 48-2082
2	Urea Carbonato de potasio Ácido benzoico Otros (dulcitol, ácido oxálico, glucosa)*	01-072-1196 49-1093 48-2082 30-1712, 20-1816, 09-0623

\*no se descarta la presencia de estas fases, pero no están bien definidas.

**Conclusiones:** La presencia del carbonato de potasio durante la molienda propicia la formación de ácido benzoico y polisacáridos, aumentando el valor agregado del residuo.

#### Referencias

- 1) Tun, M. M., Raclavská, H., Juchelková, D., Růžicková, J., Šafář, M., Štrbová, K., & Gikas, P. *J. Environ. Manage.*, **2020**, 275, 111204.
- 2) Pujol, D., Liu, C., Gominho, J., Olivella, M. À., Fiol, N., Villaescusa, I., & Pereira, H. *Ind. Crops Prod.*, **2013**, 50, 423-429..



## XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

### DESARROLLO DE HIDROGELES SUPERABSORBENTES EMPLEANDO SISTEMAS DE FOTOPOLIMERIZACIÓN HÍBRIDOS AMIGABLES CON EL AMBIENTE

Zambroni María Emilia<sup>1</sup>, Cagnetta Gonzalo E.<sup>1</sup>, Gallastegui Antonela<sup>2</sup>, Carlos A. Chesta<sup>1</sup>, Rodrigo E. Palacios<sup>1</sup> y Gomez María Lorena<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (ITEMA), Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET), Campus Universitario, (5800) Río Cuarto, Argentina.

<sup>2</sup>POLYMAT, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 20018 San Sebastián, España.  
mlgomez@exa.unrc.edu.ar

**Introducción:** La búsqueda de nuevos sistemas fotoiniciadores solubles en agua representa un continuo desafío en el desarrollo de nuevos materiales [1].

Por su parte, los hidrogeles superabsorbentes son polímeros hidrófilos reticulados, que tienen la capacidad de absorber cantidades considerables de agua o fluidos acuosos (de 10 a 1000 veces su peso o volumen original) en períodos de tiempo relativamente cortos [2]. Estos materiales son muy buscados para aplicaciones en farmacéutica y biomedicina [3].

En este trabajo se plantea la aplicación de nuevos sistemas de fotopolimerización [4] a la síntesis de hidrogeles superabsorbentes y con capacidad de responder a estímulos como el pH y la temperatura.

**Resultados:** Se desarrollaron sistemas fotoiniciadores empleando luz visible y agua como solvente. Se utilizaron silsesquioxanos funcionalizados (SSOF) como co-iniciadores y agentes de entrecruzamiento y la vitamina B2 (Riboflavina - Rf) como sensibilizador.

Los sistemas fotoiniciadores desarrollados demostraron ser altamente eficientes y presentaron velocidades de polimerización más elevadas respecto al sistema de referencia Rf/trietanolamina.

Los sistemas fotoiniciadores desarrollados demostraron ser eficaces en la síntesis de hidrogeles superabsorbentes conteniendo METAC ([Cloruro de metacrililoiloxi] etil trimetilamonio), ácido metacrílico (MAA), N-vinilcaprolactama (VCL) y NIPAM (N-Isopropil acrilamida). El monómero iónico METAC incrementa significativamente la cantidad de agua capaz de retener la red polimérica, contribuyendo a las propiedades "superabsorbentes"; el monómero MAA confiere al material la capacidad de responder al pH, mientras que los monómeros NIPAM y VCL otorgan a los hidrogeles propiedades de termosensibilidad. Propiedades observadas evaluando la capacidad de hinchamiento en diferentes condiciones.

**Conclusiones:** Nuevos sistemas fotoiniciadores de polimerización fueron empleados en la síntesis de hidrogeles superabsorbentes. Los materiales desarrollados presentan además respuesta a estímulos como pH y temperatura, lo que los hace versátiles para aplicaciones tales como el desarrollo de reservorios de agua para uso agrícola, parches dermatológicos, sistemas de liberación controlada, entre otras.

#### REFERENCIAS

- 1) Gallastegui, A. et al (2020) *Macromol Rapid Commun* 41, 8, 1900601.
- 2) Turakhiya Jignesh, M. et al (2013) *Univ J Pharm* 2,1, 47–58.
- 3) Kabiri, K., et al (2011) *Polymer Composite*. <https://doi.org/10.1002/pc.21046>
- 4) Gallastegui, A., et al (2021) *Polymer* (En Prensa).

# ÍNDICE POR ORDEN ALFABÉTICO

NOMBRE	APELLIDO	PÁGINA
Aggaard	Natalia	273
Aballay	Federico	59
Abate	Pedro	60
Abello	María	340
Abrigo	Sergio	578
Abuin	Graciela	174, 365, 366
Acebal	Carolina	615
Acevedo	Diego	568, 611, 618
Acevedo	Mauro	274
Acevedo Gómez	Antonella	41
Acha	Carlos	588, 589
Achetoni	Micaela	452
Ación	Laura	165
Acosta	Rodolfo	22
Actis Dato	Agustín	61
Acuña	Angel	293
Acuña	Leandro	612
Acuña	Yanina	275
Agotegaray	Mariela	285
Aguayo	José	511
Agudelo Restrepo	Mariana	214
Aguirre	Alejo	296
Aguirre	Matías	25
Aguzín	Federico	262
Aiassa	Virginia	544
Alarcón	Liliana	150, 548
Albadalejo	José	216
Albesa	Alberto	276, 513, 536, 591
Alborés	Pablo	63, 78
Alcivar	Christian	502, 503
Alconchel	Silvia	598
Aldao	Celso	292
Alegre	Clara	444
Alexander	Francesca	479
Almandoz	Ma. Cristina	420
Almaraz	Alejandra	37, 53, 74
Alustiza	Fabrisio	295
Alvarenga	Lais	151
Alvarez	Analía	509
Alvarez	Andrea	370

Alvarez	Gisela	539
Alvarez	María	417
Alvarez	Ma. Del Pilar	297
Alvarez	Mariana	304, 308, 316
Alvarez	Patricia	29
Alvarez	Vera	9
Alvarez Echazú	Inés	539
Alvarez Escalada	Fanny	445
Alvarez Juliá	Jorge	425
Alvarez Manso	María	196
Alvarez Zurbano	Esteban	277
Alvear-Daza	John	209, 246
Alves	Ana	151, 199
Alviar Suarez	Martha	547
Amaya	Ma. Gabriela	277
Ambe	Micaela	155
Ambrusi	Ruben	446
Andrada	Heber	548
Andrada	Matías	222, 469
Andrade	Estela	325
Andreasen	Gustavo	130, 359
Andrini	Leandro	180
Angarita	Ivette	416
Angelomé	Paula	103, 372, 640
Antiñolo	María	216
Antognazza	Ma. Rosa	599
Anton	Marc	267
Antonel	Soledad	549, 558, 589
Anzorena	Alejandro	550
Aparicio	Francisca	278
Aprea	Tobías	152, 165
Aquino Linarez	Luis	523
Aramburu	Víctor	608
Aranda	José	450, 517
Arango Hoyos	Bryan	447
Aranguren Abrate	Juan	215
Araoz	Emilse	107
Araujo	Virginia	360
Arce	Sebastián	490
Arce	Valeria	129, 158, 160, 181, 258
Arciniegas Jaimes	Daiana	448
Arena	María	55
Ares	Alicia	130, 382, 404, 407
Arévalo	Fernando	159, 191, 376
Argüello	Dalma	279

Argüello	Juan	392
Arias	Juan	449
Arias	Marcelo	35
Arias	Ofelia	361
Arias Cassará	Ma. Lucrecia	138
Arnal	Pablo	551
Arneodo	Pierre	642
Arriaga	Ma. Emilia	641
Arroyave	Jeison	153
Arroyo	Julio	552, 554, 555
Arroyo	Pedro	484
Arruebo	Manuel	122, 600
Asensio	María	216
Aspromonte	Soledad	553, 619
Avena	Marcelo	183, 317, 327, 328, 594
Avila	Adelaida	638
Avila	Adolfo	107
Avila	Graciela	552, 554, 555
Avila	Sofía	644
Ayala-Ruano	Sebastián	496
Ayarde Henriquez	Leandro	227
Azcárate	Julio	263, 273
Azevedo	Gustavo	387
Azzaroni	Omar	99, 390, 591, 595
Bab	Marisa	430
Badano	Juan Manuel	282, 300
Badenes	Ma. Paula	217, 462, 473, 500
Baena-Moncada	Angélica	172, 361, 364, 371, 405, 547, 565
Baez	Germán	110
Baggio	Ricardo	38
Baieli	Maria	452
Bajales	Luna	448
Balach	Juan	399
Baldor	Sofia	112, 442, 556
Ballare	Josefina	362
Ballerini	Griselda	110
Bálsamo	Nancy	279
Banera	Mauro	363
Banús	Ezequiel	264, 272, 307, 342
Bañares	Luis	237
Baptista	Andrea	218
Baraldo	Luis	75, 461
Baran	Enrique	26. 98
Barberá	Mónica	280
Barberis	Carla	326

Barbero	César	119, 372, 568, 618, 621
Barbero	Bibiana	270, 277, 584
Barbosa	Lucía	62, 70, 104, 424
Barja	Beatriz	72, 330
Barone	Vicente	62, 98
Barraco	Daniel	482
Barraqué	Facundo	131
Barrera	Deicy	546
Barrera	Javier	215
Barrero	Carmen	425
Barreto	Gastón	324
Barrientos	Carmen	15
Barrio	Daniel	194
Barrionuevo	Santiago	108
Barrios Torres	Oriana	104, 424
Barroso	Mariana	340
Barroso Quiroga	María Marta	288, 584
Barsellini	Diego	109
Barthélémy	Philippe	575
Bartolatto	Tanize	39
Bartolilla	Antonela	544
Barúa	Ma. Gloria	506
Baruzzi	Ana	347, 507
Basaldella	Elena	118, 131, 188, 321, 606
Baschini	Miria	320, 337, 345
Batistelli	Marianela	557
Battauz	Fabio	105
Baumgartner	María	250, 486
Bava	Yanina	137, 168
Bavio	Marcela	355, 386, 400, 626
Bazán-Aguilar	Antony	364, 371
Bea	Edgar	467
Bedogni	Gabriel	275, 281
Belarmino	Laydi	130
Belelli	Patricia	523
Bellacanzone	Christian	599
Belletti	Gustavo	463, 505, 516
Bellú	Sebastián	350, 557
Belluzo	Soledad	560
Beltramone	Andrea	262
Ben Altabef	Aida	55, 481
Benavente Llorente	Victoria	365, 366, 384
Benavides	Leandro	154
Benedetti	Gonzalo	27
Benítez	Guillermo	278, 398

Bennardi	Daniel	450
Bentz	Erika	491
Benvenuto	Ariel	636
Berino	Romina	110
Bermúdez	José	143, 449
Bernini	María	72, 270
Berret	Jean-Francois	190
Berrio Velasco	Felipe	395
Berthe	Jazmín	367
Bertoni	Andrés	451
Bertuzzi	Ma. Alejandra	434
Bessone Jofre	Lioren	329
Bessonne	Juan	511
Betchhold	Pablo	515
Betti	Carolina	282
Bettucci Ferrero	Nazarena	202
Beverina	Mariana	138
Bilmes	Sara	43, 152, 165
Binetti Basterrechea	Gian Franco	155
Bizzotto	Nicolás	157
Blanco	Ma. Belén	213, 231, 234, 236, 253
Blanco	Pablo	452
Blasetti	Hebe	558
Blázquez	Sergio	216
Bocaccini	Aldo	583
Boeris	Valeria	16, 112, 267, 442, 556
Bof	Leandro	493
Boffadossi	Micaela	376
Boggan Simal	Guillermina	156, 185
Bohe	Ana	127
Boix	Alicia	121, 311, 553, 619
Bolla	Patricia	312
Bonaparte	Juan	142
Bonelli	Pablo	182
Bonesi	Alejandro	359
Bonesi	Sergio	212, 225, 245, 254, 260
Bonetto	Luciana	335, 559
Bonetto	Ma. Celina	383, 403
Bongiovanni	Abel	611, 621
Bonilla	Pablo	502, 503
Bonini	Norberto	280
Bonivardi	Adrián	283, 296, 348
Bonomi	Fiana	37
Borba Cardoso	Mateus	190
Bordón	Alexander	219

Borgeaud	Mariana	560
Borioni	José Luis	479
Borosky	Gabriela	453
Borsarelli	Claudio	269, 627
Bortolatto	Tanize	39
Bortolozzi	Juan Pablo	272, 284, 342
Boscá	Francisco	114
Bosch	Pablo	295
Boschetti	Carlos	423
Bosco	Marta	283, 296
Bosko	Ma. Laura	540
Bottero	Gianina	556
Botto	Lía	73, 297
Bouchard	Felix	611
Bracca	Andrea	295
Bracco	Larisa	217, 256, 462
Bragas	Andrea	330
Brandan	Silvia	458, 459, 520, 526
Bravo Fuchineco	Daiana	561
Brecevich	Norma	321
Brigante	Maximiliano	327, 328
Broens	Martín	448, 541
Brondino	Carlos	30, 38, 46, 48
Broquier	Michel	239
Brugnoni	Lorena	389, 570
Brunetti	Verónica	574
Bruno	Mariano	119, 372
Brusasco	Gastón	483
Brusau	Elena	625
Brusilovsky	David	145
Brussino	Paula	264, 284
Buceta	David	314
Budén	Ma. Eugenia	472
Buera	Pilar	243
Burbano Patiño	Aura	285
Burgos	Mauro	555
Burgos Gómez	Jahn	115
Burgos Paci	Mauro	211, 235
Burna	Emerson	105
Bursztyn Fuentes	Amalia	286
Bustamante	Carlos	436
Busti	Pablo	110
Bustillo	Soledad	126
Busto	Mariana	300
Byrne	Cristian	363, 374

Caballero	Norma	535
Cabana	Nancy	454
Cabañez	Silvina	417
Cabello	Ana Paula	287
Cabello	Carmen	82
Cabello	Federico	368
Cabeza	Gabriela	480, 524
Cabezas	Marcelo	612
Cabrera	Nicolás	106
Cabrosi	Daiana	63
Cacciari	Daniel	169
Cachón	Javier	237
Cadavid	Juan	37
Cadranel	Alejandro	67, 75, 89, 92, 100
Cadús	Luis	310, 318, 334, 610
Cagnetta	Gonzalo	203, 562, 646
Cagnola	Edgardo	290
Cajiao Checchin	Valentina	563, 581
Calatayud	Mónica	348
Calaza	Florencia	146, 283
Calderón	Andrea	329, 441
Calvo	Ernesto	358, 375
Calzada	René	109
Camacho	Alberto	418
Cámara	Candelaria	397
Cammarata	Agostina	324
Cammarata	Ma. del Mar	455
Campderrós	Mercedes	166
Campos	Oriana	275
Canafoglia	Ma. Elena	297
Canavese	Sergio	322
Cancian	Joaquín	419
Cánneva	Antonella	111
Canteros	Rodolfo	180
Canzonieri	Salvador	418
Caparotta	Marcelo	456
Caporalini	Regina	112
Cappellari	Paula	369, 457
Caputo	Domenico	118
Carballo	Romina	383, 403, 537, 644
Cárdenas Rojas	Andy	172
Cardillo	Evangelina	564
Cardona	Alejandro	211, 234, 235
Carlos	Luciano	187
Caro Ramirez	Janetsi	64

Carol	Eleonora	297
Carranza	Cecilia	326
Carrizo	Lorena	427
Carrizo	Melina	590
Cassella	Mónica	58, 312
Castagna	Rodrigo	370
Castañeda Trujillo	Diana	65
Castellani	Norberto	470, 495
Castellanos Rodríguez	Diana	220
Castillo	Marcelo	437, 460, 506
Castillo	Ma. Victoria	458, 459, 520
Castro	Guillermo	258
Castro	Kepa	639
Castro	María Ana	154
Castro	Paola	517
Castro	Tatiana	420
Castro de Souza	Vanessa	301
Cattaöen	Xavier	43, 170
Cavalcanti	Ana	587
Cavaliere	Juan	461
Ceballos	Martín	288
Cejas	Jimena	28
Celej	Ma. Soledad	346
Centres	Paulo	166
Centuriòn	María	153
Ceppi	Sergio	329
Ceré	Silvia	313, 362, 585
Cerizola	Carolina	66
Chacón	Claudia	462
Chamorro	Eduardo	227
Chesta	Carlos	562, 646
Chiacchiera	Stella Maris	326, 338
Chialvo	Abel	394, 421
Chiappetta	Diego	184
Chiarpotti	María	157
Chicharro	David	237
Chierisi	Juan	163
Churio	Ma. Sandra	25, 167, 181
Ciolino	Andrés	580
Cismondi	Martin	431
Clemens	Daniel	255
Clemente	John	371
Cobos	Carlos	217, 230
Cobos Picot	Rafael	55
Codnia	Jorge	229

Collantes	Ingrit	609
Collins	Sebastián	296, 348, 622, 623
Colombo	Estefania	463
Colomer	Juan	198
Comedi	David	142
Cometto	Fernando	299
Conda-Sheridan	Martín	634
Coneo Rodriguez	Rusbel	372, 401
Constantini	Ilaria	639
Contín	Mario	455
Contini	Vanesa	542, 590
Conto Echeverría	Guido	464, 465
Contreras	Angela	109
Contreras Aguilar	Elizabeth	233, 481, 528
Cordero Chernek	Oswaldo	87
Córdoba Arroyo	Misael	282, 290, 300
Cordon	Gabriela	44
Cornaglia	Laura	540, 596
Cornejo	Anthony	565
Coronado	Eduardo	179, 299
Corrales	Fernanda	29
Correa	Mariano	205
Correa	N. Mariano	161, 175, 184, 395
Corregidor	Pablo	466
Cortés	Emiliano	186, 330
Cortés	Henry	113
Corti	Horacio	174, 368, 416, 566, 587
Cosgaya	Ana	556
Costa	Cecilia	289
Costilla	Natalia	491
Cotic	Carolina	67, 100
Courtade	Ana	373
Coussirat	Vladimir	493
Cozzitorti	María Emilia	29
Crans	Debbie	8
Crescitelli	María	317
Crespi	Julieta	155
Cristaldi	Julio	30
Cristobal	Adrián	567
Crivello	Mónica	279, 303, 561
Croce	Adela	47
Croce	María V.	47
Crocio	Matias	31
Cros	Berenice	644
Cruz Herrera	Carlos	63

Cruz Ortiz	Andrés	32
Cruz Rodríguez	Leandro	346
Cubas de los Ríos	Mariana	554
Cuello	Emma	568
Cukierman	Ana	182
Curvale	Daniela	288
Custodio Castro	Michelle	68, 221
D`Accorso	Norma	111, 569, 629, 632
D`Alessandro	Oriana	363, 374
Da Ros	Tatiana	76
Da Silva	Stela	315
Dabas	Paula	644
Dabin	Mariel	633
Daier	Verónica	85, 350
Dalla Fontana	Agustina	291
Dalmasso	Pablo	411
Dalosto	Sergio	30, 38, 46, 48
Danino	Dganit	10
Dántola	Ma. Laura	214, 224, 240
Dassie	Sergio	352, 356, 392
Davia	Federico	176, 375
David-Brian	Elizabeth	267
Daza Millone	Antonietta	278
De Micco	Georgina	127
De Paoli	Juan	613, 614
De Virgiliis	Andrés	467
Debais	Gabriel	176, 468
Dedonder-Lardeux	Claude	232
del Barrio	Cecilia	570
Del Plá	Julián	493
Del Pópulo	Mario	157, 438, 443, 479, 512
Delfino	Lucina	132, 133
Delfino	Mario	302
Dell`Arciprete	Ma. Laura	149, 171
Della Cagnoletta	Irina	201
Della Valentina	Adrian	200
Della Védova	Carlos	68, 94, 221, 242
Delorenzi	Néstor	110
Demaría	Celeste	158
Dennehy	Mariana	316
Desimone	Martín	539, 585
Desimone	Patricia	292
Devard	Alejandra	268
Devida	Juan	180, 571
Deyá	Cecilia	363, 374

Dezalay	Jordan	239
Dganit	Danino	10
Di Donato	Andrés	142
Di Salvo	Florencia	77, 90, 602
Di Tocco	Aylén	159, 376
Diaz	Carolina	33, 343
Diaz	Florencia	362
Diaz	Jorge	66
Diaz	Liliana	365, 366, 412
Diaz	Ma. Soledad	422
Diaz	Mario	222, 469
Diaz	Narciso	385
Diaz	Sonia	29, 55
Diaz Coello	Sergio	377
Diaz Compañy	Andrés	522
Diaz Durán	Ana	173
Diaz Vázquez	Daniela	201
Dib	Nahir	293
Diez	Alejandra	308
Diguilio	Eliana	335
Dinamarca	Angela	627
Dionisi	Carla	378
Disalvo	Edgardo	28, 49
Dittler	María	149
Dittrich	Thoms	136
Diz	Virginia	54, 114, 158, 289
Doctorovich	Fabio	24, 57, 69, 77
Dodero	Gabriela	504
Domancich	Nicolás	470
Dominguez	Cecilia	379
Domínguez	Sofía	75
Dominguez-Alfaro	Antonio	599
Donadelli	Jorge	160
Dong.-Hui	Chen	543
dos Santos Ferreira	Cristina	243
Drajlin	Sebastián	128
Duarte	Darío	498
Duchowicz	Pablo	450, 471, 517, 527, 529, 530
Duque	Melina	161
Durán Alvarez	Carlos	480
Durantini	Andrés	265, 544, 631
Durantini	Edgardo	124, 136, 244, 309, 572, 631
Durantini	Javier	136, 244, 309, 572, 624
Duré	Andrea	30

Echeverria	Gustavo	53, 65, 84, 91, 101, 223, 233, 257, 502, 503
Eimer	Griselda	279, 411
El Ain	María	472
Elías	Veronica	303
Ellena	Javier	625
Encina	Ezequiel	162, 179
Engelbert	Redel	543
Erben	Mauricio	84, 137
Erra-Balsells	Rosa	225
Errico	Leonardo	483
Escalada	Juan Pablo	148, 506
Escobar García	David	422
Escrig	Juan	448
Escudero	Carlos	192
Escudero	Leticia	266, 315
Espino	Gustavo	91
Espinosa	Wilfred	473
Espitia Cogollo	Edeimis	223, 257
Esquivel	Marcelo	128
Esteves	Paola	474, 475
Etchenique	Roberto	640
Etcheverry	Mariana	573
Faccio	Ricardo	487
Factorovich	Matias	113, 455
Fagalde	Florencia	60, 88, 97
Fagalí	Natalia	343
Fainstein	Alejandro	186
Fajardo	Sergio	380
Falcone	Darío	161, 175, 184, 293, 385, 548
Farias	Jesuan	224
Farias Hermosilla	Ma Estefanía	536
Farigliano	Lucas	476, 477
Farias	Eliana	574, 575
Fasce	Laura	597
Femia	Lis	576
Fenoglio	Rosa	323
Fermanelli	Carla	58, 115
Fernández	Cinthya	294
Fernández	Héctor	159, 376
Fernández	José Luis	357, 381, 577
Fernández	Julián	478, 493
Fernández	Laura	474, 475, 578
Fernández	Luciana	295, 332, 333
Fernández	Mariana	641

Fernández	Mariela	258, 616
Fernandez	Mauricio	368
Fernández	Ricardo	352, 392, 472
Fernández	Wanda	381
Fernández Albanesi	Luisa	120
Fernández Lorenzo	Mónica	563, 581
Ferrari	Gabriela	222, 228
Ferraris	Ma. Del Pilar	166
Ferreira	Larissa	190
Ferrer	Evelina	61, 64, 80, 83, 494
Ferreyra	Joaquin	34
Ferreyra	Nancy	147, 189, 197, 198
Ferullo	Ricardo	523
Fidelio	Gerardo	346
Fierro	Anabella	87
Filippin	Francisco	385
Finelli	Zunilda	71, 322
Fioravanti	Federico	108, 163, 164
Fiorini	Guillermo	152, 165
Flamini	Daniel	391, 406
Flexer	Victoria	81, 141, 402, 409
Foi	Ana	77
Fonrouge	Sergio	479
Fonseca	José	225
Fonticelli	Mariano	33, 195, 196, 273
Fornero	Esteban	283, 296, 348
Fornés	Magalí	73
Franca	Carlos	65
Franceschini	Esteban	329, 354, 365, 366, 384, 412, 489
Franchetti	Ma. Claudina	166
Franco	Vanina	146
Frechero	Marisa	564, 603, 630, 637
Frias	María	28, 49
Friedrich	Malena	382
Frontodona	Xavier	60
Fuchs	Vanesa	597
Fuente	Silvia	470, 480, 523
Fuentes	Rodolfo	612
Fuentes	Silvina	385
Funes	Alejandro	78
Funes	Camila	474, 475
Fungo	Fernando	332, 333, 393
Fungo	Florencia	369
Gadea	Esteban	116, 436
Galante	Micaela	556

Galarza	Sebastián	178
Galassi	Vanesa	438, 512
Galdino	Flavia	190
Galeano	Yanina	383
Gallastegui	Antonela	562, 646
Gallego	Cecilia	69
Gallegos	Soraya	440
Galliari	Maria	297
Galván	Jorge	55, 481
Gamboni	Jimena	434
Gándara	Felipe	21
Gandolfo	Fabio	423
Ganduglia-Pirovano	Ma. Verónica	283, 348
Garavagno	María	226, 298
García	Alejandra	129
García	Carlos	13
García	Fabiana	117
García	Facundo	425
García	Gonzalo	364, 377, 393
García	Lina	300
García	Nancy	569
García	Silvana	367, 413
García Carvajal	Celene	301
García Rio	Luis	293
García Saggió	Nicolás	111
García Schejtman	Sergio	299
García Villén	Fátima	546
Gargiulo	Nicola	118
Garrafa	Ma. Victoria	302
Garro	Lucas	70
Garro Linck	Yamila	174
Garro Martínez	Juan	222, 469
Garroni	Sebastiano	120
Gass	Sebastián	567
Gasull	Estela	42
Gatica	Eduardo	579
Gaviglio	Carina	24
Gavilán Arriazu	Edgardo	482, 531
Gennari	Fabiana	120, 642
Génnero	María Rosa	394, 421
Gerbaldo	Verónica	303
Gerones	Mariana	137
Gervaldo	Miguel	124, 136, 309, 572, 624
Gervasi	Claudio	29, 410
Geuna	Antonella	304

Ghilini	Fiorela	343
Giacomelli	Carla	202
Giaroli	M. Carolina	580
Gibillisco	Rodrigo	218, 234
Gigena Carvalho	Priscila	167
Gil Rabaza	Arles	483
Gillard	María	71
Gimenez	Liliana	305, 341
Giordano	Enrique	306
Giovanetti	Lisandro	168, 180, 192, 387
Giusi	Juan	398
Glasel	Facundo	130
Glisoni	Romina	324
Godoy	Agustín	72
Godoy	Ma. Laura	307
Goenaga	Romina	308
Goitía	Helen	168
Goizueta	Juan	167
Gola	Gabriel	245
Gomes Glaucio	José	484, 521
Gómez	Germán	59, 66, 543
Gómez	Leticia	311
Gómez	Ma. Inés	238, 501
Gomez	Ma. Lorena	203, 562, 646
Gómez	Melisa	354, 384
Gómez	Nicolás	229, 230
Gómez	Sofía	387
Gómez Castaño	Arlés	84
Gómez González	Naiala	310
Gómez Gramajo	Fátima	583
Gómez Largo	Paula	584
Gómez Rojas	Jorge	269
Gómez Sanchez	André	585
Gómez Velazquez	Laura	171
Gonik	Eduardo	169
González	Ariel	581
González	Edwin	124
González	Graciela	106, 134, 289, 319
González	Jorge	424
González	Juan Carlos	557
González	Ma. Belén	389
González	María José	73
González	Maximiliano	118, 131, 606
González	Mónica	149, 169, 171
González	Natalia	615

González	Pablo	25, 30
González	Verónica	576
González	Yarivith	104
González Baró	Ana	91, 98, 101
González Fá	Alejandro	485
González Lebrero	Mariano	436
González López	Edwin	136, 309, 572, 631
González Ochea	Rocio	579
González Paz	Agustín	35
Gonzalez Peña	Yarivith	424
González Solveyra	Stefania	582
Gonzo	Elio	143
Goossens	Jonas	497
Goossens	Alain	497
Gorod	Noelia	486
Gorustovich	Alejandro	583
Gramaglia	Romina	119
Grande	Ma. del Carmen	425
Grandi	Selene	191
Grasso	María	120
Greer	Alexander	265
Gregoire	Gilles	239
Grillo	Claudia	563
Grondona	M. Patricia	423
Gross	Matín	426
Grosso	Mercedes	249
Grumelli	Doris	398
Guarracino	Luis	73
Guerra Madera	Cristian	227
Guerrero-Florez	Valentina	170
Gugliotta	Luis	576
Güida	Jorge	65
Gulotta	Florencia	147
Gutierrez	Eduardo	228
Gutierrez	María	74
Gutierrez	Marina	186
Gutierrez	Silvina	150
Gutiérrez	Victoria	446
Gutierrez-Pineda	Eduart	410
Guzzetti	Karina	458, 459
Haidar	Carla	27, 586
Härk	Eneli	587
Haro Durand	Luis	36
Haure	Patricia	597
Heffner	Germán	487

Heredia	Agustina	385
Heredia	Angélica	115, 561
Heredia	Carla	125
Heredia	Daniel	124, 136, 295, 309, 544, 572, 631
Heredia-Moya	Jorge	502, 503
Hernandez	Federico	226, 298
Hernández	Tamara	352
Hernández Garrido	Juan	283
Hero	Johan Sebastian	501
Hochlaf	Majdi	239
Hojjemberg	Pablo	206
Hoppe	Cristina	192
Horsfield	Andrew	436, 451
Horst	Ma. Fernanda	93, 285, 607
Horue	Manuel	258
Horwitz	Gabriela	566, 587
Huarote	Emily	172
Huck-Idiart	Cristian	192, 255
Huergo	María Ana	156, 185
Huggias	Sofia	312
Humada	Demetrio	81
Iadarola- Pérez	Guido	173
Ibañez	Franciso	108
Ibarra	Luis	562
Iglesias	Rodrigo	347, 507
Illanes	Cristian	593
Illmann	Niklas	236
Imwinkelried	Gabriel	231
Ingrassia	Romina	633
Iramain	Maximiliano	458, 526
Iriarte	Ana	241, 249, 259
Irusta	Silvia	17, 122, 600
Isla	María I.	29
Islas	Soledad	37, 53, 74
Issa	Martín	74
Ivorra	Fernando	323
Jacinto	Christian	609
Jaime	Gloria	138
James	Stuart	479
Jandar	Cecilia	379
Jara-Toro	Rafael	226, 232, 239, 298, 356
Jaworsky	María	58
Jayistabro	Carla	125
Jellussich	Ma. de los Angeles	488
Jerez	Florencia	355, 386

Jiménez	Elena	216
Jiménez	Juan	489
Jiménez	Liliana	250
Jiménez	María	524
Jios	Eliana	233
Jios	Jorge	223, 233, 257, 502, 503, 528
Jorge	Lilian	219, 302, 305
Jorge	Ma. Josefa	219, 302, 305, 341
Jorge	Nelly	219, 247, 302, 305, 341
Jori	Khalil	180, 314, 387
Jouvet	Christophe	232
Juan	Afredo	492, 515
Juarez	Ana Valeria	40, 378, 397
Juarez	Ma. Virginia	75
Jurado	Melisa	81
Kamakar	Tarak	443
Katunar	Ma. Rosa	313
Katusich	Ofelia	558
Katz	Néstor	60
Kaufman	Teodoro	295
Kemmerer	Axel	38, 46, 48
Kern	Klaus	398
Kindsvater	Ricardo	455
Klug	Joaquín	438
Krimer	Nicolás	206, 255, 545
Kuhn	Alexander	575
La Rosa-Toro Gómez	Adolfo	405
Lacconi	Gabriela	108, 163, 164, 354, 365, 366, 384, 412
Lacoste	Albano	121
Lagorio	María Gabriela	44, 54, 220
Lamas	Diego	353, 542, 590, 617
Landa	Guillermo	122
Landa	Romina	549
Lanfri	Lucía	464
Lanús	Matías	588, 589
Lanza	Priscila	53
Larghi	Enrique	295
Larralde	Ana	590, 592, 604, 617
Larrégola	Sebastián	610
Larrondo	Susana	182, 408, 617
Lasagni	Andrés	20, 611
Lascano	Gonzalo	501
Lassalle	Verónica	18, 93, 285
Laucirica	Gregorio	591
Lavado	Raúl	44

Lavecchia	Martín	478, 493, 508, 514
Lavorato	Gabriel	33, 195
Leal Marchena	Candelaria	123
Lederhos	Cecilia	282, 290, 322
Ledesma	Ana	445, 501, 509, 520
Ledesma	Gabriela	39
Lee	J. B.	186
Legnoverde	Soledad	321
Lehr	Ivana	388, 389
Leiva	Ezequiel	441, 482, 518
Leiva	Laura	41
Lemos	Eliana	315
Lencina	Soledad	570
León	Ignacio	53, 514
León Reyes	Antonio	497
Leonardi	Sabrina	339
Lépori	Cristian	174, 175
Levin	Natalia	86, 87
Levy	Ivana	592
Leyton Bongiorno	Patricio	526
Lezcano	Gabriela	644
Lhiaubet-Vallet	Virginie	224
Liauda	Ana	295
Libuda	Jörg	348
Lima	Cassio	47
Lima	Enio	193
Linarez Perez	Omar	147, 541
Ling Sham	Edgardo	402
Liprandi	Domingo	290
Lizarraga	Leonardo	106
Llano	Karina	358
Llanos	Danilo	593
Llopart	Emilse	110
Lobayán	Rosana	490, 491, 530
Lobo Maza	Flavia	608
Loffredo	Camila	316
Loiácono	Antonella	354
Long	Leonel	551
Longinotti	Ma. Paula	416
Longo	Gabriel	157, 513
Loperena	Ana	388, 389
López	Beatriz	147
López	Carlos	70
López	Debora	267, 556
López	Federico	390

López	Ma. Beatriz	608
López	Nicolas	317, 594
López	Olivia	550
López Borda	Ma. Del Risario	77
López Corral	Ignacio	485, 487
López Fernandez	Ma. Paula	592
López Gonzalez	Carina	318
López Quintela	Arturo	314
López Teijelo	Manuel	541
Lorca	Yoskiel	76
Lorente	Carolina	240
Lozano	Luis	268
Luciani	Carolina	150
Luengo	Carina	317, 594
Luna	Romina	492, 515
Lustemberg	Pablo	348
Machado	Noelia	641
Macor	Lorena	124, 136, 309
Madariaga	Juan Manuel	639
Magallanes	Celeste	319
Magario	Ivana	208
Maggio	Angela	320
Magnoli	Alejandra	326, 338
Magnoli	Carina	326
Mahecha	Génesys	237
Maier	Stefan	186, 330
Maitre	Philippe	32
Malanca	Fabio	211, 235, 249, 532
Maldonado	Liliana	176
Maldondo-Hodar	Francisco	271
Mallea	Ana	638
Mamani	Arminda	355
Mandelbaum	Mariano	471
Manera	Magdalena	40
Mangiameli	Florencia	557
Mangione	María	136
Mantione	Daniele	599
Manzo	Ruben	150
Manzorro	Ramón	553
Manzur	Ma. Eugenia	458
Maquirriain	Maira	205, 426
Marchesini	Albana	105
Marchetti	J.M.	485
Marchi	María	330
Marcial	Facundo	107

Mardones	Lucas	321
Mariano	Alejandra	125, 427
Marín	Ma. Luisa	114
Marín Oliva	Laureano	472
Mariscal	Marcelo	354, 457, 489
Marmisollé	Waldemar	390, 591, 595
Marquez	Josefina	510
Marschoff	Carlos	425
Martín	Sandra	201
Martín	Leopoldo	511
Martinelli	Marisa	638
Martínez	Lara	78, 330
Martínez	Ma. Alejandra	391, 501
Martínez	Ma. Laura	262
Martínez	Ma. Teresa	189
Martínez	Sol	177, 544, 562
Martínez	Valeria	61, 80
Martínez Bovier	Luciana	282, 322
Martínez Galeano	Yohana	596
Martínez Heredia	Leandro	493
Martínez Medina	Juan José	79, 488, 494
Martínez Porcel	Joaquín	181
Martínez Ricci	Ma. Luz	632
Martini	Georgina	126
Martini	María	577
Martins	Ligia	52
Mártire	Ana	595
Mártire	Daniel	148, 158, 160, 181, 187, 195, 258, 525
Martucci	Josefa	562
Marzari	Gabriela	332, 333
Masone	Diego	456
Massa	Paola	323, 597
Massad	Walter	207, 210, 228, 248, 579
Mata	Matías	81
Mayer	Yanet	207
Mayorga	Fabrizio	392
Mayorga	Luis	456
Maza	Eliana	599
Mazzeo	Agustina	24
Mazzobre	Florencia	416
Mecerreyes	David	599
Medina	Daiana	41
Medina Córdoba	Lucrecia	238
Mehring	Erika	284
Meier	Lorena	470, 495, 496, 523

Melo	Gisela	42
Mena	Joseph	178
Méndez	Claudia	382, 404, 407
Méndez	Miguel	497
Méndez de Leo	Lucila	176, 319
Méndez Vega	Enrique	251
Mendieta	Silvia	303
Mendive	Cecilia	167
Mendoza	Gracia	122, 600
Mendoza	Joana	598
Mendoza	Luis	82
Menossi	Matías	208
Mentasti	Luciana	324
Mercadal	Pablo	179, 299
Mercado	Adela	143, 449
Merlo	Carolina	241, 259
Mesquida	César	578
Michellod	Alcides	341
Milanesio	Juan	208
Milanesio	Ma. Elisa	244
Millán	Daniel	438
Milt	Viviana	307, 339, 344
Minari	Roque	622, 623
Minudri	Daniela	369, 599
Miñán	Alejandro	149
Mirabella	Daniel	292
Miranda	Matías	498
Miranda-Calderón	Laura	122, 600
Mirenda	Martín	206, 255, 545
Miretti	Mariana	486
Mireux	Mickael	108
Miró	Eduardo	105, 307, 339, 344
Miskoski	Sandra	228
Missoni	Leandro	499
Mizrahi	Martín	180
Mocciaro	Anabella	601
Mohr	Susanne	348
Mojica	Ruth	82
Molina	Fernando	44, 325, 588, 589
Molina	Franco	32, 239
Molina	María	19, 568, 621
Molina	Ma. Cielo	603
Molina	Matías	415, 428, 429
Molina	Patricia	395
Molina Flores	Julieta	602

Molinero	Valeria	116
Monascal	Yeljair	500
Mondino	Agustina	39
Mondino	Tomás	393
Monge	Ma. Del Pilar	326, 338
Montaña	Paulina	222, 228
Montero	Ma. de los Angeles	394
Montero-Oleas	Andrea	43
Montes	Ma. Luciana	286
Montesinos	Nahuel	117, 135, 604
Monti	Gustavo	174, 395
Montich	Guillermo	30
Montiel-Centeno	Kiara	546
Monzón	Carlos	605, 613, 614
Monzón	Celina	302
Monzón	Jorge	118, 606
Morales	Andrés	501
Morales	Gustavo	210, 295, 399
Morales	Jesús M.N.	269, 627
Morales	María	310, 318, 334
Morales	Ma. Gisela	148
Morales Torres	Sergio	271
Morán Vieyra	Faustino	269, 627
Morant	Mónica	607
Morel	Luciana	608
Moreno	Juieta	313
Moreno	Sergio	188, 193, 401
Moreno Bentancourth	Jessica	396
Morgada	Marcos	51
Morgade	Cecilia	480, 496, 524
Moro	Andrea	110
Morrone	Josefina	640
Mortier	Claudio	575
Movilla	Federico	90, 602
Moya	Sergio	181, 599
Moya Bentancourt	Sara	397
Moyano	Fernando	395
Moyano	Nora	438
Mudarra Navarro	Azucena	483
Muedas	Golfer	405, 609
Mufari	Abigail	610
Mulas	Gabriele	120
Mulko	Lucinda	611
Munera	John	311
Muñetón	David	108

Muñoz	Fernando	182, 612
Muñoz	Mercedes	606
Muñoz-Medina	Guillermo	209
Murgida	Daniel	51, 52, 154
Murgida	Gustavo	283
Muzzio	Nicolás	45
Nan	L	186
Narambuena	Claudio	112, 166, 442, 452
Narda	Griselda	72, 270, 625
Narvaez	Ena	502, 503
Nasjleti	Agustín	127
Naso	Luciana	64, 83, 508
Natera	José	207, 248, 579
Natera Abalos	Rocío	177
Navarrete	Daiana	128
Navarro	Karen	605, 613, 614
Navarro	Lucía	608
Negreiros	Fabio	354
Negri	Martín	106, 111, 134, 455, 592, 629, 632
Negri	Ricardo	549
Nerli	Bibiana	126, 586
Neske	Adriana	526
Neuman	Nicolás	57
Neyertz	Claudia	140
Neyra Recky	Jael	214, 240
Nieves	Leonardo	404
Ninago	Mario	550, 580, 607
Noble	Jeniffer	232
Nosedá Grau	Emilia	504
Nossa González	Diana	84
Nuñez	Ivan	511
Nuñez	José	505, 516
Oberti	Tamara	560
Ocampo	Gerardo	398
Ochoa	Nelio	593
Ocón	Pilar	380
Oestreicher	Víctor	103
Okulik	Nora	262, 274, 275, 281, 488, 494
Olcese	Luis	439
Olivares	Fernando	506
Olivella	Mónica	417
Olivera	María	150, 548
Olmedo	Daniel	539
Olmo	Jonathan	241, 259
Olmos-Asar	Jimena	354, 489

Onaga Medina	Florencia	183
Onna	Diego	152, 165
Oña Chuquimarca	Samara	497
Opris	Dorina	592
Orazi	Valeria	485
Orduz	Angie	615
Orellana	Marcos	44
Orellano	Ma. Soledad	175, 184
Ormaechea	Martina	616
Orosco	Pablo	104
Orozco	Mirtha	418
Orozco Gil	Stefanía	617
Orrillo	Patricio	373, 379
Ortega	Florencia	129
Ortega	Gabriela	270
Ortenzi	Georgina	123
Ortiz	Gonzalo	511
Ortiz Otalvaro	Julián	327, 328
Oskdath- Mansilla	Gabriela	201
Osorio-Vargas	Paula	246
Otero	Camila	156, 185
Otero	Luis	124, 136, 295, 309, 572, 624
Ottavianelli	Emilce	466
Ousset	María	200
Oviedo	Ma. Belén	507
Owusu	Francis	592
Pabón	Kevin	502
Padró	Cristina	262, 274, 275, 281, 336, 349
Páez Jerez	Ana	402
Pagliaro	Paula	430
Pajares	Adriana	148
Palacios	Daniel	98
Palacios	Rodrigo	177, 203, 562, 646
Palacios	Yohana	544
Palancar	Gustavo	464, 465
Palazzo	Guido	455
Pallarola	Diego	571
Palma Do Carmo	Marciano	186
Palopoli	Claudia	34, 49
Pamies	Silvana	510, 511
Pantano	Fernando	518
Parajón Costa	Beatriz	26, 91, 101
Paredes	María	330
Paredes García	Verónica	63
ParedesOlivera	Patricia	476, 477

Paris	Gastón	635
Parnis	Marguerite	117
Parodi	Adrián	208
Parolo	Ma. Eugenia	183, 187, 200
Parrinello	Michele	443
Pascua	Diego	493, 508
Pasquale	Miguel	45
Passamonti	Francisco	421
Passeggi	Mario	46. 146
Pastor Tejera	Elena	364, 369, 377, 380, 393
Pastrana-Martínez	Luis	271
Paterlini	Paula	509
Patriarca	Matías	85
Patrignani	Mauro	446
Patrito	Eduardo	476, 477
Patrito	Martín	605, 613, 614
Pavón	Sabrina	404
Pawuels	Laurens	497
Paz	Alexis	441
Paz Zanini	Verónica	147, 360
Pecchi	Gina	334
Pedano	Ma. Laura	186
Pedrido	Ma. Laura	556
Pellegrini Malpiedi	Luciana	27,41, 126, 586
Pellegrino	Juan	24, 69
Pellizzoni	Elena	76
Peltzer y Blancá	Eitel	483
Peluas	Melina	94, 242
Peñaranda	Guadalupe	441
Pepa	Lorena	243
Peralta	Marcos	187
Perdoménico	Julián	86, 87
Pereira	Fernando	310
Pereyra	Andrea	118, 188, 606
Pereyra	Jésica	618
Pérez	Hugo	35
Pérez	Ana	38,46, 48
Pérez	Andres	440
Pérez	Darlín	149
Pérez	Eugenia	244
Pérez	Luis	163
Pérez Schmit	Ma. Celia	491
Pérez Sirkyn	Yamila	116
Pérez-Chavez	Néstor	513
Perino	Ernesto	288

Perna	Oriana	539
Peroni	Belén	58
Peruchena	Nélida	444, 510, 521
Peruzzo	Pablo	312
Petelski	Andrés	510, 511
Petroesku-Klotz	Iulia	236
Petroselli	Gabriela	76, 225
Peyrot	Analia	60, 88, 97
Pfaffen	Valeria	396
Picco	Agustín	190
Piccoli	Ma. Belén	189
Picone	Lorena	95, 96, 132, 133, 447
Pierella	Liliana	123
Pierini	Beatriz	598
Pieslinger	Germán	461, 537
Pineda	Juan Cruz	139
Pino	Gustavo	32, 215, 226, 232, 237, 239, 298, 356
Pinto	Oscar	360
Pinto Vitorino	Graciela	437, 506
Piovano	Federico	553, 619
Piqueras	Cristian	570
Piro	Oscar	53, 65, 84, 91, 101, 223, 233, 257, 502, 503
Pisarello	Ma. Laura	205
Pis-Diez	Reinaldo	525
Pisoni	Gerardo	431
Pissinis	Diego	33, 343
Pizzio	Luis	246
Planes	Gabriel	172, 361, 369, 372, 393, 401, 547, 565
Po	Steve	186
Podetti	Florencia	210, 399
Pomillo	Alicia	471, 529, 530
Ponce	Federico	355, 400
Ponzio	Rodrigo	401
Porcal	Gabriela	159, 191
Porrás Giraldo	Andrés	432, 433
Portela	Gisele	331
Possetto	David	332, 333
Povse	Vicente	592
Pozo	Manuel	337, 345
Pozzi	Gonzalo	407
Prias-Barragán	Jhon Jairo	153
Prieto	Eduardo	563, 581
Profeta	Mariela	302, 305, 341
Pronsato	Estela	446

Pschunder	Fernando	180, 192
Puchol	Joaquín	512
Puiatti	Marcelo	472, 486
Quaino	Paola	505
Querini	Carlos	140
Quici	Natalia	117, 135, 155, 604
Quindt	Matías	212, 225, 245
Quintas	Pamela	266
Quiroga	Evelina	442
Quiroga	Mónica	282, 290, 322
Quiroga Argañaraz	Ma. Pía	180
Quiroz	Federico	74
Quiroz Aguinaga	Ulises	405
Quispe	Patricia	493, 514
Rada	Evilus	193
Raffaelli	Rocío	47
Rafti	Matias	99, 390, 595
Rakovich	Aliaksandra	186
Ramallo-López	José	180, 192, 314, 596
Ramirez	Cristina	25
Ramirez	Javier	245
Ramirez Carvajal	Johannes	620
Ramirez-Pastor	Antonio	442
Ramirez-Wierbicki	Ivana	89, 92
Ramos	Carlos	38, 46, 48
Ramos	Cinthia	604
Ramos	Luis	503
Ramos	Pamela	355, 386, 626
Ramos	Silvina	130, 359
Rappich	Jörg	136
Rastelli	Silvia	82
Recio	Pedro	237
Reguera	Mónica	247
Reid	Lara	214
Reimers	Walter	492, 515
Renfige	Melisa	124
Rengifo-Herrera	Julián	209, 246
Renou	Sandra	539
Renzini	Ma. Soledad	335
Requejo	Félix	168, 180, 192, 314, 387, 571
Reviglio	Lucía	295
Rey	Juan Manuel	90
Rey	Luciana	516
Rey	Marilín	48
Reynoso	Agustina	248

Reynoso	Andrés	186
Riaublanc	Alain	267
Riberi	Kevin	621
Ribotta	Susana	373, 379
Richezzi	Micaela	49
Rimondino	Guido	249
Rinaldi	Ana Laura	403
Rinaudo	Matías	334
Ríos	Stella	558
Ripetta	Melisa	194
Risso	Patricia	633
Riva	Julieta	397
Rivas	Carlos	250
Rivas	Gabriela	30
Rivas	Gustavo	411
Rivas Aiello	María	160, 195
Riveaud	Leonardo	427
Rivela	Cynthia	213, 234, 236
Rivera Enriquez	Claudia	131
Rivero Goytia	Matías	534
Rizzato	María	132
Rizzi	Alberto	38, 46, 48
Robert	Marc	6
Robledo	Facundo	140
Robledo	Sebastián	159, 376
Robledo Candia	Leonardo	196
Robles	Norma	251
Roca Jalil	Ma. Eugenia	320, 337, 345
Roccolano Lindberg	Tomás	350
Rocha	Ma. Victoria	335
Rodrigues	Darío	545
Rodriguez	Andrea	336
Rodriguez	Calen	58
Rodriguez	Hernán	169
Rodriguez	José	314
Rodriguez	María	91, 101
Rodriguez	Marina	326, 338
Rodriguez	Mario	128, 607
Rodriguez	Maximiliano	339
Rodriguez	Mildred	356
Rodriguez	Pablo	346
Rodriguez	Sara	357
Rodriguez	Sergio	531
Rodriguez	Vanina	337
Rodriguez Arias	Iria	314

Rodriguez Castellón	Enrique	561
Rodriguez Pirani	Lucas	137
Rodriguez Presa	Ma. José	410
Rodriguez Ramirez	Carlos	569
Rodriguez Reartes	S. Belén	415, 422, 428, 429, 432, 433
Rodríguez Sotelo	Sindy	146
Rojas	Cristian	440, 517
Rojas	Mariana	518, 518
Rojas	Yeraldith	134
Román	Alejandra	404
Román	Gabriel	522
Romano	Elida	459, 520
Romano	Rosana	68, 94, 95, 96, 132, 133, 221, 242, 447
Romero	Cintia	501, 509
Romero	Isabel	60
Romero	Jorge	219, 247, 302, 305, 341
Romero	Sandra	622, 623
Romero	Valeria	358
Romero Castro	Leticia	340
Romero Ojeda	Gonzalo	521
Roncaroli	Federico	173
Roodney	Carrillo	191
Rosa	Antonio	28, 50
Rossi	Ana	470
Rossi	Lucía	271
Rossi Fernández	Ana	495, 523, 524
Rosso	Janina	14, 271
Roupioz	Yoann	43
Rousse	Roberto	525
Rovasio	Valentina	347, 507
Ruano-Sandoval	Gustavo	146
Rubert	Aldo	196
Rubio	Raúl	624
Ruiz	Fabrizio	193
Ruiz	Gustavo	76
Ruiz Hidalgo	José	526
Russo	Marcos	625
Rychluk	Ignacio	135
Saavedra	Eduardo	448
Saavedra	Laura	527
Sacchetto	Julieta	210
Sacco	Nicolás	272, 342
Sad	Ma. Eugenia	336, 349
Sadobe	Eugenia	626
Sagrera	Gabriel	252

Sahle Medina	Leila	134, 628, 629
Saidman	Silvana	388, 389, 391, 406
Salas	Esteban	627
Salas	Juana	211, 235
Salas	Santiago	197
Salazar	Carlos	405, 609
Salgado	Rocío	630
Salum	María	254
Salvador Vallejo	Lorena	528
Salvagione	Horacio	618
Sánchez	Cristian	451
Sánchez	María	633
Sánchez	Micaela	345
Sánchez	Victoria	200
Sánchez Cortés	Santiago	11, 138
Sánchez Dominguez	Ma. Virginia	253
Sánchez-Sánchez	Manuel	357
Sancho	Matias	42
Sander	Wolfram	251
Sanmartín	Rocío	254
Sanservino	Miguel	62, 387
Santalla	María	51
Santamarina	Sofía	309, 631
Santandreu	Fernanda	180
Santarelli	Andrés	39
Santiago	Martín	324
Santo	Marisa	295
Santos	Mariane	151
Sapag	Karim	301, 320, 546
Saracco	Gustavo	430
Saravia	Paula	441
Sardella	Ma. Fabiana	355
Sarkar	Biprajit	57
Sarkozy	Adriana	425
Sarmiento	Gabriela	255, 545
Satti	Angel	304
Saugo	Melisa	406
Saux	Clara	58, 559, 643
Scarcasale	Franco	92
Scarpettini	Alberto	186, 330
Schabes	Fanny	138
Scherlis	Damián	113, 116, 436
Scheverín	Verónica	93
Schilardi	Patricia	33, 212, 343, 581
Schmidt	Javier	636

Schulz Lang	Ernesto	39
Schvval	Ana	480, 524
Scian	Alberto	286, 601
Scipioni	Griselda	145
Scoccoza	Magalí	52
Sebastián	Víctor	122
Segovia	Gustavo	595
Seibel	Nicolás	578
Selmi	Gonzalo	374
Selzer	Solange	197, 198
Serradell	María	312
Serrano	Mariana	99, 240
Siano	Gastón	260
Sieben	Juan Manuel	370
Signorella	Sandra	34, 49, 85
Silber	Juana	175, 184
Silbestri	Gustavo	395
Sille	Irene	343
Silva	Alexander	519
Silva	Oscar	548
Silva	Paula	407
Silva-Yumi	Jorge	178
Silveira	Joaquín	168, 180
Simón	Daiana	567
Simonetti	Sandra	504, 522
Slavutsky	Anibal	434
Slep	Leonardo	86, 87, 100
Sobral	Santiago	403
Soldano	Germán	457
Soldera	Marcos	611
Solís	Claudia	124, 136, 572
Soorkia	Satchin	239
Sorbello	Cecilia	640
Soria	Delia	79, 82, 642
Soria	Carlos	345
Soria Castro	Silvia	201
Sosa	Gladis	510, 511
Sosa	Ma. José	212
Sosa	Mariana	632
Sosa	Noelia	281
Soto	Gabriel	460
Soto Espinoza	Silvia	644
Soto González	Fabián	148
Souza	Kelly	199
Spaltro	Agustín	94, 242

Spelzini	Darío	267, 556
Stabile	Franco	616
Stegmayer	Ma. Angeles	344
Steinberg	Paula	255, 566, 587
Steren	Laura	142
Straccia Vianni	Lugo	213, 236, 253
Suarez	Daniela	128
Suarez	Gustavo	542, 590
Suarez	Sebastián	48, 90
Suarez Anzorena	Rosario	182, 408
Suchetti	Carlos	333
Sueldo-Occello	Valeria	574
Suñol-Martínez	Juan José	645
Szewczuk	Nicolás	529, 530
Szleifer	Igal	582
Szuster	Jonathan	51
Taccone	Raúl	215, 226, 298
Taddía	Antonela	582
Tagliazucchi	Mario	176, 468, 499, 634
Takara	Eduardo	593
Tamborelli	Alejandro	411
Tamone	Luciana	95, 96, 447
Tano de la Hoz	Ma. Florencia	313
Tapia Mattar	Valeria	531
Tarasi	Facundo	53
Tarditi	Ana	291, 540, 596
Tasca	Julia	400
Tasque	Joana	569
Tatare	Nicolás	145
Tebaldi	Myriam	82
Tebele	Ma. Florencia	635
Tempesti	Tomás	486
Tentor Carmody	Mateo	636
Terny	Soledad	630, 637
Teruel	Mariano	213, 218, 231, 234, 236, 253
Tesio	Alvaro	369, 402
Thomas	Andrés	99, 212, 214, 224, 225
Thomas	Jorge	387
Ticono Oquendo	Maria Belén	152
Tiedemann	Ma. Cecilia	638
Tielens	Friederik	505
Tirado	Mónica	142
Tirioni	Barbara	39
Tirioni	Alejandra	331, 601
Tiscornia	Inés	121

Todorov	Tchavdar	436
Toimil-Molares	Ma. Eugenia	591
Toledo	Axel	137
Tomás	Federico	97
Tomasini	Eugenia	220, 639
Tomes	Claudio	456
Torres	María	98
Torres	Paola	112, 442
Torres	Rocío	54, 114
Torres	Vanesa	455
Torres	Walter	141, 409
Torres Sánchez	Rosa	258
Torresan	Ma. Fernanda	640
Toselli	Beatriz	439, 464, 465
Trapé	Julieta	443
Trasobares	Susana	553
Trautmann	Christina	591
Trejo González	José	107
Trevani	Liliana	174
Triaca	Walter	109, 130, 359
Triguero	Carles	438
Tripaldi	Piercosimo	440
Tubio	Gisela	27
Tucceri	Ma. Eugenia	217, 256, 473, 535
Tulli	Fiorella	269, 627
Tumas	Ignacio	202
Tuninetti	Jimena	99
Tuttolomondo	María Eugenia	55, 138, 481
Uberman	Paula	164, 201
Ulic	Sonia	223, 233, 257, 481, 502, 503, 528
Ulla	María	264, 268, 284, 287
Urrutia	Ma. Noel	212
Vaca Chavez	Fabián	174
Vaillard	Santiago	57
Valderrama	Ana	609
Valenti	Laura	202
Valenti	Romina	410
Vaschetti	Virginia	411
Vasti	Cecilia	346
Vazquez	Carolina	241, 259
Vázquez	Cecilia	347
Vecchietti	Julia	348
Vega	Daniel	570
Vega-Hissi	Esteban	469
Veglia	Alicia	299, 620

Vela	Ma. Elena	278
Venica	Daniela	556
Vera	Carlos	282, 300
Vericat	Carolina	33, 156, 185, 195
Via	Matías	512
Viada	Benjamín	411
Visintín	Arnaldo	387
Vico	Raquel	139, 197, 198, 641
Viera	Marisa	82
Vignoni	Mariana	212, 225
Vila	Alejandro	51
Vila	Jesús	532
Villa Pérez	Cristian	79, 642
Villabrille	Paula	271
Villagomez	Juan Carlos	434
Villagra	Nelson	460
Villanueva	Martín	139
Villar	Marcelo	570
Villareal	Valentín	256
Villaroel-Rocha	Jhonny	301, 320
Vinuesa	Ariel	115, 643
Virgilio	Emanuel	349
Virtuoso	Luciano	151, 199
Viseras Iborra	César	546
Visintín	Arnaldo	62
Vitale	Paula	626
Viva	Federico	368
Vizioli	Nora	644
Volpe	Maria	446
von Bilderling	Catalina	398
Wagner	Claudia	331
Waiman	Carolina	207
Wendel	Ana	203
Wenger	Oliver	7
Weyhermüller	Thomas	86
Wiesen	Peter	213, 218, 231, 234, 236, 253
Wilke	Natalia	31, 512
Williams	Federico	294, 375
Williams	Patricia	61, 64, 80, 83, 494
Willner	Helge	68, 221
Wöll	Christof	543
Wolosiuk	Alejandro	640
Young	Javier	645
Ysea	Nadia	412
Yslas	Inés	618

Yudi	Lidia	397
Zabaloy	Marcelo	415, 422, 428, 429, 432, 433
Zadorozne	Natalia	404
Zaho	Miao	186
Zalazar	Ma. Fernanda	444, 484, 521
Zaldivar	Gervasio	634
Zalduendo	Mercedes	103
Zamaro	Juan Manuel	268, 287, 357
Zambroni	Ma.Emilia	646
Zampini	Catiana	29
Zangoni	Sebastián	154
Zanini	Graciela	207, 573, 615
Zanotto	Franco	352
Zanuttini	María	140
Zapata Martínez	José	138, 533
Zeballos	Nadia	141
Zelaya	Eugenia	273
Zelaya Soule	Ma. Emilia	142, 258
Zelcer	Andrés	206, 628, 635
Zensich	Maximiliano	399
Zerpa	Georgina	143, 449
Zezell	Denise	47
Zigah	Dodzi	575
Zigolo	María	534
Zitare	Ulises	51
Zolof Michoff	Martín	608
Zon	Alicia	159, 376
Zoppas	Fernanda	105
Zubieta	Carolina	523
Zubillaga	Erica	368
Zucchini	Paolo	535
Zurita	Mariano	350
Zurita	Noelia	413

Libro de Actas : XXII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica : XXII CAFQI / Robert Marc... [et al.] ; compilado por María Paula Badenes... [et al.]. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ingeniería, 2021.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

**ISBN 978-950-34-1999-1**

1. Química Inorgánica. I. Marc, Robert. II. Badenes, María Paula, comp.

CDD 546.071

