



ASOCIACION QUIMICA ARGENTINA

XXXII Congreso Argentino de Química

Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019

Avda. Santa Fe 1145 Buenos Aires, ARGENTINA

ISBN 978-987-47159-0-6

XXXII Congreso Argentino de Química ; compilado por Arturo Vitale. - 1a ed. -
Buenos Aires : Asociación Química Argentina, 2019.
Libro digital, PDF

Archivo Digital: online
ISBN 978-987-47159-0-6

1. Ciencias Químicas. I. Vitale, Arturo, comp.
CDD 540

ISBN 978-987-47159-0-6



Autoridades de la Asociación Química Argentina

Comisión Directiva

Presidente: Dr. Carlos O. Cañellas

Vicepresidente: Dr. Alberto L. Capparelli

Secretaria: Dra. Alicia B. Pomilio

Prosecretario: Dr. Isaac Marcos Cohen

Tesorero: Dr. Arturo Vitale

Protesorero: Tco. Qco. Claudio Salvador

Director de Biblioteca: Dr. Máximo Barón

Vicedirectora de Biblioteca: Dra. Irene Dasso

Vocales Titulares

Dr. Angel Alonso

Dra. Stella M. Battista

Dr. Eduardo A. Castro

Dr. Pablo Duchowicz

Dr. Alberto Lazarowski

Dr. Jorge Ciprian Ollivier

Lic. Enrique Rodger

Vocales Suplentes

Dr. Luis Bruno-Blanch

Dr. Franco Cabrerizo

Dra. Alicia Jubert

Dr. Gustavo Ruiz

Órgano de Fiscalización

Titulares

Dr. Juan M. Castagnino †

Dr. Andrew Mercader

Dr. Víctor Szewczuk

Suplentes

Dr. Mario Feliz

Revista Industria y Química

Director: Dr. Alberto L. Capparelli

Comité de Redacción: Dr. Mariano Fonticelli, Dra. Lydia Galagovsky y Tco. Qco. Claudio Salvador.

Revista Anales de la Asociación Química Argentina

Directora: Dra. Susana Larrondo

Coordinador de Cursos

Tco.Qco. Claudio Salvador

XXXII Congreso Argentino de Química Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019

Comité Científico

- Dra. Cristina Añon
- Dr. Enrique Baran
- Dra. Diana Bekerman
- Dra. Maria del Pilar Buera
- Dr. Ernesto Calvo
- Dr. Isaac Marcos Cohen
- Dra. Rosa Erra Balsells
- Dra. Alicia Fernandez Cirelli
- Dra. Nilda Fink
- Dr. Mariano Fonticelli
- Dra. Lydia Galagovsly
- Dra. Susana Larrondo
- Dra. Nelida Peruchena
- Dra. Sandra Signorella
- Dr. Rolando Spanevello
- Dra. Mabel Tomás
- Dra. Noemí Elisabeth Walsøe de Reca
- Dra. Liliana Gassa
- Dr. Sebastian Cavalitto
- Dr. Damian Marino
- Dr. Carlos Cobos
- Dr. Ezequiel Wolcan
- Dr. Andrew Mercader
- Dr. Pablo Romanelli
- Dra. Rosana Lobayan
- Dr. Hectir Odetti
- Dra. Sandra Hernandez
- Dra. Rosario Soriano
- Dra. Cecilia Castells
- Dra. Alicia Penissi
- Prof. Dr. Alan Talevi

Comité Organizador

AQA :: Asociación Química Argentina

Presidente: Dr. Carlos O. Cañellas

- Dr. Ángel Alonso
- Dra. Stella M. Battista
- Dr. Juan Miguel Castagnino †
- Dr. Jorge Ciprian Ollivier
- Dra. Irene Dasso
- Dra. Alicia Jubert
- Dr. Andrew Mercader
- Lic. Enrique Rodger
- Dr. Víctor D. Szewczuk
- Dr. Máximo Barón
- Dr. Alberto L. Capparelli
- Dr. Eduardo A. Castro
- Dr. Isaac Marcos Cohen
- Dr. Pablo Duchowicz
- Dr. Alberto Lazarowski
- Dra. Alicia B. Pomilio
- Tco. Qco. Claudio Salvador
- Dr. Arturo A. Vitale

XXXII Congreso Argentino de Química Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



SUBSIDIADO ESPECIALMENTE POR
CONICET



PRINCIPALES AUSPICIANTES



**UNIVERSIDAD DE BUENOS
AIRES**



**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE LA PLATA**



**UNIVERSIDAD
KENNEDY**



**Sociedad
Científica
Argentina**

XXXII Congreso Argentino de Química

Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Índice General

- Editorial
- Programa
- Conferencias , Simposios y Mesas Redondas
- Resumen de Trabajos por Área
- Trabajos Completos por Área:
 - 01) Química Analítica
 - 02) Química Inorgánica y Química Bioinorgánica
 - 03) Química Orgánica
 - 04) Química Física
 - 05) Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales
 - 06) Química Medicinal
 - 07) Química Biológica
 - 08) Biotecnología en Química
 - 09) Química Clínica
 - 10) Química Ambiental, Seguridad e Higiene
 - 11) Ciencia y Tecnología de Alimentos
 - 12) Educación en Química
 - 13) Nanoquímica y Nanotecnología
 - 14) Química Teórica y Computacional
 - 15) Radioquímica y Química Nuclear.
- Trabajos por Autores



Hace 150 años Dmitri Mendeleev presentó a la Sociedad Química Rusa su modelo de Tabla Periódica de los Elementos Químicos. En 1912, 43 años después del comienzo de la denominada Química Moderna, un grupo de profesionales argentinos fundó, en el ámbito de la Sociedad Científica Argentina, la Asociación Química Argentina (AQA).

Manteniendo esta dinámica, en 1919 se realizó el Primer Congreso Argentino de Química, al cual le siguieron muchos más y hoy estamos dando inicio al XXXII Congreso Argentino de Química en nuestra sede transitoria en la Sociedad Científica Argentina.

Los últimos años marcaron a nuestra querida AQA, la cual no escapó de la realidad en la cual nos encontrábamos inmersos. Nos dimos cuenta que podíamos llegar a desaparecer como institución científica y tomamos conciencia que la única salida era que el problema fuera asumido como prioritario y que la o las soluciones fueran continuadas en el tiempo, sin importar quienes conformen la Comisión Directiva de la AQA.

Hoy podemos afirmar que el salvataje fue exitoso y en un par de años volveremos a nuestro tradicional domicilio de la calle Sánchez de Bustamante. Pero el contexto nos decía que realizar este Congreso no iba a resultar sencillo; a pesar de esto lo concretamos.

Hoy tenemos el enorme orgullo de anunciar que la Química Nacional sigue viva y, en consecuencia la AQA también; esto lo afirmamos con los, hasta hoy, 287 inscriptos y 314 trabajos presentados.

Así es que en el Año Internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos le damos la bienvenida al XXXII Congreso Argentino de Química y les agradecemos, a cada uno de ustedes, por el apoyo que nos brindan.

Dr. Carlos Oscar Cañellas
Presidente de la AQA



	MARTES 12-03-2019
14:00 a 17:00 h	Acreditación
	MIÉRCOLES 13-03-2019
8:00 a 9:00 h	Acreditación y colocación de Posters 05-Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales 06-Química Medicinal 07-Química Biológica 08-Biotecnología en Química 09-Química Clínica 11-Ciencia y Tecnología de Alimentos
9:00 a 9:15 h	ACTO INAUGURAL
9:15 a 10:00 h	<u>Conferencia Plenaria Inaugural:</u> Dr. Ginés González García. Ex Embajador Argentino en Chile, ex Ministro de Salud de la Nación y la Provincia de Buenos Aries y actual Rector Honorario de la Universidad Isalud. “La buena química para y entre los Argentinos”
10:00 a 10:30 h	Receso
10:30 a 12:30 h	<u>Conferencias-Debate: “Uso Medicinal de <i>Cannabis</i>: Mitos y realidades”</u> <u>Coordinador: Prof. Dr. Alberto Jorge Lazarowski</u> <u>Conferencias:</u> Prof. Dr. Alberto Jorge Lazarowski. Profesor Titular con dedicación exclusiva, Departamento de Bioquímica Clínica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires. “Cannabidiol y farmacoresistencia en epilepsia” Dra. Ana María García Nicora. Presidente de CAMEDA, integrante del Consejo Consultivo Honorario de la Ley 27.350. A cargo de la Dirección de LALCEC Morón (Liga Argentina de Lucha contra el Cáncer). “Cannabis medicinal. Camino de la legislación en Argentina”
12:30 a 13:15 h	Vista y discusión de Posters
13:15 a 14:00 h	Almuerzo Libre
14:00 a 15:00 h	<u>Conferencia Plenaria</u> Prof. Dra. Marisa G. Repetto. Profesora Adjunta de Química General e Inorgánica, ded. exclusiva. Departamento de Química Analítica y Fisicoquímica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires (UBA). Investigador Independiente del CONICET de la Carrera de Investigador Científico en Salud. Instituto de Bioquímica y Medicina Molecular (IBIMOL, UBA-CONICET). “Estrés oxidativo: Una señal de alerta cuando fallan los mecanismos de regulación de la homeostasis redox intracelular”
15:00 a 15:30 h	Receso



<p>15:30 a 18:00 h</p>	<p><u>Simposio de Química Medicinal:</u></p> <p><u>“Desarrollo de agentes quimioterapéuticos: Una perspectiva multidisciplinar”.</u></p> <p>Coordinador: Prof. Dr. Alan Talevi. Investigador Independiente de CONICET; Director del Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Bioactivos LIDeB (UNLP-CONICET); Cátedra de Química Medicinal, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP).</p> <p><u>Expositores:</u></p> <p>Prof. Dra. Albertina G. Moglioni. Investigadora Principal CONICET; Directora del Instituto de Química y Metabolismo del Fármaco (IQUIMEFA; UBA-CONICET); Prof. Titular, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA.</p> <p>“Diseño, síntesis y evaluación de compuestos quinoxalínicos como potenciales agentes anti-HIV”</p> <p>Prof. Dr. Adrián Turjanski. Investigador Independiente CONICET, Instituto de Química Biológica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (IQUIBICEN), Universidad de Buenos Aires (UBA); Prof. Asociado FCEN, UBA.</p> <p>“Del genoma a la Droga en patógenos: La perspectiva bioinformática”</p> <p>Prof. Dra. Carina M. L. Delpiccolo. Investigadora Adjunta CONICET – Instituto de Química de Rosario (IQUIR; UNR-CONICET); Profesora Adjunta con dedicación exclusiva, Área Química Medicinal, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario (UNR).</p> <p>“Metodologías sintéticas en el desarrollo de agentes quimioterapéuticos hoy: Desafíos y nuevos acercamientos”</p> <p>Dr. Agustín Yaneff. Investigador Asistente CONICET, Laboratorio de Farmacología y Oncología Molecular. Jefe TP en la Cátedra de Física, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA. Instituto de Investigaciones Farmacológicas ININFA (UBA-CONICET).</p> <p>“Diseño racional de inhibidores del transporte de AMPc por MRP4 para el desarrollo de fármaco en el tratamiento de PDAC”</p>
<p>18:15 a 19:15 h</p>	<p><u>Conferencia Plenaria:</u></p> <p>Prof. Dra. Nilda E. Fink. Directora del Programa PROES de la Fundación Bioquímica Argentina; Asesora del Subprograma PEEC (Programa de Evaluación Externa de la Calidad). Profesora Extraordinaria Consulta 2010/2017, Área Bioquímica Clínica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.</p> <p>“Ética y Ciencias del Laboratorio Clínico”</p>
<p>19:15 a 20:45 h</p>	<p>Recepción de Bienvenida</p>



JUEVES 14-03-2019	
8:30 a 9:30 h	<p>Colocación de Posters</p> <p>10-Química Ambiental, Seguridad e Higiene 12-Educación en Química</p>
9:30 a 12:00 h	<p><u>Simposio de Nanociencia:</u></p> <p><u>“Materiales Nanoestructurados, Nanotecnología y Aplicaciones Biomédicas”.</u></p> <p><u>Coordinador:</u> Prof. Dr. Mariano Fonticelli. Investigador Independiente de CONICET; Instituto de Investigaciones Físico-Químicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA); Profesor Titular con Dedicación Exclusiva, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.</p> <p><u>Expositores:</u></p> <p>Prof. Dra. Vera Alejandra Alvarez. Investigadora Principal de CONICET en el Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA; UNMdP-CONICET) donde dirige el Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP). Profesora Adjunta con dedicación exclusiva en la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP)</p> <p>“Desarrollo de nanomateriales poliméricos para aplicaciones tecnológicas”.</p> <p>Dr. Julio César Azcárate. Investigador Asistente de CONICET, División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche (CAB), CNEA. Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, área Química, de la Universidad Nacional de La Plata.</p> <p>“Alcances de la microscopia electrónica de transmisión en la caracterización química y estructural de nanomateriales”</p> <p>Prof. Dra. Carolina Vericat. Investigadora Independiente de CONICET en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA – CONICET – UNLP). Profesora Adjunta del Departamento de Química – Facultad de Cs. Exactas – Universidad Nacional de La Plata (UNLP).</p> <p>“Nanopartículas de oro: Síntesis, caracterización y evaluación de sus propiedades para aplicaciones biomédicas”</p> <p>Dr. Alejandro Wolosiuk. Investigador Independiente (CONICET). Investigador Principal - B (Gerencia Química - CNEA). Profesor Adjunto Ded. Simple (DQIAQyF, FCEN-UBA).</p> <p>“Encapsulación de sondas luminiscentes en SiO₂: Sistemas fotoquímicos complejos y trazadores para seguir procesos químicos y biológicos “à la carte”.</p> <p>Dr. Jorge Montanari. Investigador adjunto CONICET, IMBICE y UNQ.</p> <p>“Nanofórmulaciones para entrega tópica de activos para cáncer de piel”</p>
12:00 a 13:00 h	Vista y discusión de Posters
13:00 a 14:00 h	Almuerzo Libre
14:00 a 15:00 h	<p><u>Conferencia Plenaria:</u></p> <p>Prof. Dra. Miriam Cristina Strumia (Investigadora Superior de CONICET; Directora del Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos y Química Aplicada (IPQA; UNC-CONICET); Profesora Titular Plenaria, con dedicación exclusiva; Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba):</p> <p>“El uso de moléculas dendríticas en la funcionalización de nanomateriales”</p>



<p>15:00 a 15:30 h</p>	<p>Receso</p>
<p>15:30 a 18:00 h</p>	<p><u>Mesa Redonda</u></p> <p><u>“Licenciaturas y Profesorados en Química: Trayectorias y Rumbos”.</u></p> <p><u>Coordinadora:</u> Prof. Dra. Lydia Galagovsky. Centro de Formación e Investigación en Enseñanza de las Ciencias; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; Universidad de Buenos Aires.</p> <p><u>Ponentes:</u></p> <p>Prof. Dr. R. Martín Negri. Director del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE, CONICET - UBA), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.</p> <p>“Formar a los jóvenes con sólidos conocimientos en sus respectivas disciplinas y con mentalidad para incorporarse a equipos interdisciplinarios: El desafío de las Licenciaturas.”</p> <p>Prof. Dra. Sandra Hernández. Gabinete de Didáctica de la Química, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS). Instituto de Química del Sur (INQUISUR, UNS - CONICET).</p> <p>“Licenciaturas y Profesorados en Química: ¿Ruptura o conciliación desde nuevas perspectivas?”</p> <p>Prof. Dr. Héctor S. Odetti. Profesor Titular del Departamento de Química General e Inorgánica. Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral.</p> <p>“Los Profesorados de Química en la Provincia de Santa Fe: Situación y perspectiva.”</p> <p>Prof. Dr. Armando Fernández Guillermet. Instituto Balseiro - Centro Atómico Bariloche – CONICET. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales – Universidad Nacional de Cuyo (UNCUYO; Mendoza). Fundación Bariloche (Bariloche). Consejo Universitario de Ciencias Exactas y Naturales (CUCEN).</p> <p>“Consolidar la colaboración interuniversitaria “en red” para el fortalecimiento de los Profesorados: Antecedentes, iniciativas y desafíos”</p>
<p>18:15 a 18:30 h</p>	<p>Receso</p>
<p>18:30 a 19:30 h</p>	<p><u>Conferencia Plenaria</u></p> <p>Lic. Eduardo Pablo Fenoglio. Licenciado en Biología. Orientación Ecología de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y Procurador de la Universidad Siglo 21. Magister en Gestión Ambiental de la Universidad Nacional de San Martín. Socio-fundador y Presidente de la ONG Mapue; fue Asesor de Jefatura de Gabinete de Ministros de la Nación y del Ministerio de Ambiente de la Nación en la Dirección Nacional de Cambio Climático. Es docente de grado y forma parte de proyectos de investigación en UNLP. Es Profesor de Posgrado en la Universidad de la Defensa Nacional.</p> <p>“Cambio Climático en Argentina”.</p>



VIERNES 15-03-2019	
8:30 a 9:30 h	<p>Colocación de Posters</p> <p>01-Química Analítica 02-Química Inorgánica y Química Bioinorgánica 03-Química Orgánica 04-Química Física 13-Nanoquímica y Nanotecnología 14-Química Teórica y Computacional 15-Radioquímica y Química Nuclear</p>
9:30 a 10:30 h	<p><u>Conferencia Plenaria:</u></p> <p>Prof. Dr. Carlos Omar Della Védova. Investigador Superior de CONICET; Director del Centro de Química Inorgánica "Dr. Pedro J. Aymonino" (CEQUINOR; UNLP-CONICET); Profesor FCE; Doctor en Química (<i>Ph.D.</i>) de la Facultad de Ciencias Exactas (FCE), Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y Doctor en Ciencias Naturales (<i>Dr. rer. nat.</i>) de la Universidad del Ruhr (Alemania)</p> <p>“El origen del color de la primeras banderas patrias: Estudios espectro-históricos”</p>
10:30 a 11:00 h	Receso
11:00 a 12:00 h	<p><u>Conferencia Plenaria</u></p> <p>Prof. Dr. Ernesto J. Calvo (Investigador Superior de CONICET; Director del Instituto de Química, Física de los Materiales, Medioambiente y Energía (INQUIMAE; UBA-CONICET); Profesor Titular con dedicación exclusiva; FRSC Electrochemistry Group, INQUIMAE; Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; Universidad de Buenos Aires):</p> <p>“¿Qué Química deberíamos hacer con el litio de nuestros salares de la Puna en Argentina?”.</p>
12:00 a 13:00 h	Vista y discusión de Posters
13:00 a 14:00 h	Almuerzo Libre
14:00 a 15:00 h	<p><u>Conferencia Plenaria</u></p> <p>Prof. Dra. María Cristina Añón. Investigadora Superior de CONICET; Profesora Emérita de la Facultad de Ciencias Exactas (FCE), Universidad Nacional de La Plata (UNLP); Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA; UNLP-CONICET).</p> <p>“Péptidos bioactivos de origen alimentario como moduladores de la presión arterial. Aspectos químicos y biológicos”.</p>
15:00 a 15:30 h	Receso



<p>15:30 a 18:00 h</p>	<p><u>Mesa redonda de Radioquímica:</u></p> <p><u>Coordinadores:</u> Prof. Dr. Marcos Cohen (Director del Centro de Tecnologías Químicas, Universidad Tecnológica Nacional; Director del Doctorado en Ingeniería, Mención en Tecnologías Químicas, Facultad Regional Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional).</p> <p>Dr. Carlos Cañellas (Especialista en producción y aplicación de radiofármacos; Miembro del Directorio de Tecnonuclear S.A.; Presidente de AQA).</p> <p><u>Panelistas:</u></p> <p>Dr. Juan Carlos Furnari. Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires; Gerente de Área Aplicaciones de la Tecnología Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA); docente y director de la Carrera de Especialización en Radioquímica del Instituto de Tecnología Nuclear Dan Beninson (CNEA-UNSAM).</p> <p>“Actividades vinculadas con la Radioquímica y la Química Nuclear en la Comisión Nacional de Energía Atómica”</p> <p>Lic. Guillermo Casale. Jefe del Ciclotrón del Laboratorio Bacon.</p> <p>“Radioquímica del F-18”.</p> <p>Lic. Adrián Durán. Licenciado en Química de la Universidad de Buenos Aires (FCEN, UBA). Investigador de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Jefe de Instalación y Responsable de Producción del Ciclotrón-Laboratorio de Radiofarmacia de la Fundación Centro de Diagnóstico Nuclear (FCDN-CNEA).</p> <p>“Plataformas automáticas de síntesis con galio-68: Su uso en el Diagnóstico clínico”.</p> <p>Lic. Silvia Inés Gomez de Castiglia. Licenciada en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires (FCEN, UBA). Ex Jefa de la División de Radiofarmacia de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Ha actuado como Experta de la Región ante la Organización Internacional de Energía Atómica (OIEA). Actualmente es Responsable de Investigación y Desarrollo de Tecnonuclear S.A.</p> <p>“Terapia con radionucleídos”.</p>
<p>18:00 a 18:30 h</p>	<p>Receso</p>
<p>18:30 a 19:00 h</p>	<p>Acto de Cierre</p>

XXXII Congreso Argentino de Química

Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Conferencias

Conferencia Plenaria Inaugural:

Dr. Ginés González García. Ex Embajador Argentino en Chile, ex Ministro de Salud de la Nación y la Provincia de Buenos Aires y actual Rector Honorario de la Universidad Isalud.

“La buena química para y entre los Argentinos”

Conferencias-Debate: “Uso Medicinal de *Cannabis*: Mitos y realidades”

Coordinador: **Prof. Dr. Alberto Jorge Lazarowski**

Conferencias:

Prof. Dr. Alberto Jorge Lazarowski. Profesor Titular con dedicación exclusiva, Departamento de Bioquímica Clínica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.

“Cannabidiol y farmacoresistencia en epilepsia”

Dra. Ana María García Nicora. Presidente de CAMEDA, integrante del Consejo Consultivo Honorario de la Ley 27.350. A cargo de la Dirección de LALCEC Morón (Liga Argentina de Lucha contra el Cáncer).

“Cannabis medicinal. Camino de la legislación en Argentina”

Conferencia Plenaria

Prof. Dra. Marisa G. Repetto. Profesora Adjunta de Química General e Inorgánica, ded. exclusiva. Departamento de Química Analítica y Fisicoquímica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires (UBA). Investigador Independiente del CONICET de la Carrera de Investigador Científico en Salud. Instituto de Bioquímica y Medicina Molecular (IBIMOL, UBA-CONICET).

“Estrés oxidativo: Una señal de alerta cuando fallan los mecanismos de regulación de la homeostasis redox intracelular”

Conferencia Plenaria:

Prof. Dra. Nilda E. Fink. Directora del Programa PROES de la Fundación Bioquímica Argentina; Asesora del Subprograma PEEC (Programa de Evaluación Externa de la Calidad). Profesora Extraordinaria Consulta 2010/2017, Área Bioquímica Clínica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

“Ética y Ciencias del Laboratorio Clínico”

Conferencia Plenaria:

Prof. Dra. Miriam Cristina Strumia (Investigadora Superior de CONICET; Directora del Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos y Química Aplicada (IPQA; UNC-CONICET); Profesora Titular Plenaria, con dedicación exclusiva; Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba):

“El uso de moléculas dendríticas en la funcionalización de nanomateriales”

XXXII Congreso Argentino de Química

Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Conferencia Plenaria

Lic. Eduardo Pablo Fenoglio. Licenciado en Biología. Orientación Ecología de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y Procurador de la Universidad Siglo 21. Magister en Gestión Ambiental de la Universidad Nacional de San Martín. Socio-fundador y Presidente de la ONG Mapue; fue Asesor de Jefatura de Gabinete de Ministros de la Nación y del Ministerio de Ambiente de la Nación en la Dirección Nacional de Cambio Climático. Es docente de grado y forma parte de proyectos de investigación en UNLP. Es Profesor de Posgrado en la Universidad de la Defensa Nacional.

“Cambio Climático en Argentina”.

Conferencia Plenaria:

Prof. Dr. Carlos Omar Della Védova. Investigador Superior de CONICET; Director del Centro de Química Inorgánica "Dr. Pedro J. Aymonino" (CEQUINOR; UNLP-CONICET); Profesor FCE; Doctor en Química (*Ph.D.*) de la Facultad de Ciencias Exactas (FCE), Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y Doctor en Ciencias Naturales (*Dr. rer. nat.*) de la Universidad del Ruhr (Alemania)

“El origen del color de la primeras banderas patrias: Estudios espectro-históricos”

Conferencia Plenaria

Prof. Dr. Ernesto J. Calvo (Investigador Superior de CONICET; Director del Instituto de Química, Física de los Materiales, Medioambiente y Energía (INQUIMAE; UBA-CONICET); Profesor Titular con dedicación exclusiva; FRSC Electrochemistry Group, INQUIMAE; Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; Universidad de Buenos Aires);

“¿Qué Química deberíamos hacer con el litio de nuestros salares de la Puna en Argentina?”.

Conferencia Plenaria

Prof. Dra. María Cristina Añón. Investigadora Superior de CONICET; Profesora Emérita de la Facultad de Ciencias Exactas (FCE), Universidad Nacional de La Plata (UNLP); Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA; UNLP-CONICET).

“Péptidos bioactivos de origen alimentario como moduladores de la presión arterial. Aspectos químicos y biológicos”.



Simposios

Simposio de Química Medicinal:

“Desarrollo de agentes quimioterapéuticos: Una perspectiva multidisciplinar”.

Coordinador: **Prof. Dr. Alan Talevi**. Investigador Independiente de CONICET; Director del **Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Bioactivos LIDeB** (UNLP-CONICET); Cátedra de Química Medicinal, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP).

Expositores:

Prof. Dra. Albertina G. Moglioni. Investigadora Principal CONICET; Directora del Instituto de Química y Metabolismo del Fármaco (IQUIMEFA; UBA-CONICET); Prof. Titular, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA.

“Diseño, síntesis y evaluación de compuestos quinoxalínicos como potenciales agentes anti-HIV”

Prof. Dr. Adrián Turjanski. Investigador Independiente CONICET, Instituto de Química Biológica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (QUIBICEN), Universidad de Buenos Aires (UBA); Prof. Asociado FCEN, UBA.

“Del genoma a la Droga en patógenos: La perspectiva bioinformática”

Prof. Dra. Carina M. L. Delpiccolo. Investigadora Adjunta CONICET – Instituto de Química de Rosario (QUIR; UNR-CONICET); Profesora Adjunta con dedicación exclusiva, Área Química Medicinal, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario (UNR).

“Metodologías sintéticas en el desarrollo de agentes quimioterapéuticos hoy: Desafíos y nuevos acercamientos”

Dr. Agustín Yaneff. Investigador Asistente CONICET, Laboratorio de Farmacología y Oncología Molecular. Jefe TP en la Cátedra de Física, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA. Instituto de Investigaciones Farmacológicas ININFA (UBA-CONICET).

“Diseño racional de inhibidores del transporte de AMPc por MRP4 para el desarrollo de fármaco en el tratamiento de PDAC”

XXXII Congreso Argentino de Química

Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Simposio de Nanociencia:

“Materiales Nanoestructurados, Nanotecnología y Aplicaciones Biomédicas”.

Coordinador: **Prof. Dr. Mariano Fonticelli.** Investigador Independiente de CONICET; Instituto de Investigaciones Físico-Químicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA); Profesor Titular con Dedicación Exclusiva, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

Expositores:

Prof. Dra. Vera Alejandra Alvarez. Investigadora Principal de CONICET en el Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA; UNMdP-CONICET) donde dirige el Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP). Profesora Adjunta con dedicación exclusiva en la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP)

“Desarrollo de nanomateriales poliméricos para aplicaciones tecnológicas”.

Dr. Julio César Azcárate. Investigador Asistente de CONICET, División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche (CAB), CNEA. Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, área Química, de la Universidad Nacional de La Plata.

“Alcances de la microscopía electrónica de transmisión en la caracterización química y estructural de nanomateriales”

Prof. Dra. Carolina Vericat. Investigadora Independiente de CONICET en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA – CONICET – UNLP). Profesora Adjunta del Departamento de Química – Facultad de Cs. Exactas – Universidad Nacional de La Plata (UNLP).

“Nanopartículas de oro: Síntesis, caracterización y evaluación de sus propiedades para aplicaciones biomédicas”

Dr. Alejandro Wolosiuk. Investigador Independiente (CONICET). Investigador Principal - B (Gerencia Química - CNEA). Profesor Adjunto Ded. Simple (DQIAQyF, FCEN-UBA).

“Encapsulación de sondas luminiscentes en SiO₂: Sistemas fotoquímicos complejos y trazadores para seguir procesos químicos y biológicos “à la carte”.

Dr. Jorge Montanari. Investigador adjunto CONICET, IMBICE y UNQ.

“Nanoformulaciones para entrega tópica de activos para cáncer de piel”



Mesas Redondas

Mesa Redonda

“Licenciaturas y Profesorados en Química: Trayectorias y Rumbos”.

Coordinadora: Prof. Dra. Lydia Galagovsky. Centro de Formación e Investigación en Enseñanza de las Ciencias; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; Universidad de Buenos Aires.

Ponentes:

Prof. Dr. R. Martín Negri. Director del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE, CONICET - UBA), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

“Formar a los jóvenes con sólidos conocimientos en sus respectivas disciplinas y con mentalidad para incorporarse a equipos interdisciplinarios: El desafío de las Licenciaturas.”

Prof. Dra. Sandra Hernández. Gabinete de Didáctica de la Química, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS). Instituto de Química del Sur (INQUISUR, UNS - CONICET).

“Licenciaturas y Profesorados en Química: ¿Ruptura o conciliación desde nuevas perspectivas?”

Prof. Dr. Héctor S. Odetti. Profesor Titular del Departamento de Química General e Inorgánica. Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral.

“Los Profesorados de Química en la Provincia de Santa Fe: Situación y perspectiva.”

Prof. Dr. Armando Fernández Guillermet. Instituto Balseiro - Centro Atómico Bariloche – CONICET. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales – Universidad Nacional de Cuyo (UNCUYO; Mendoza). Fundación Bariloche (Bariloche). Consejo Universitario de Ciencias Exactas y Naturales (CUCEN).

“Consolidar la colaboración interuniversitaria “en red” para el fortalecimiento de los Profesorados: Antecedentes, iniciativas y desafíos”

XXXII Congreso Argentino de Química

Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Mesa redonda de Radioquímica:

Coordinadores: **Prof. Dr. Marcos Cohen** (Director del Centro de Tecnologías Químicas, Universidad Tecnológica Nacional; Director del Doctorado en Ingeniería, Mención en Tecnologías Químicas, Facultad Regional Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional).

Dr. Carlos Cañellas (Especialista en producción y aplicación de radiofármacos; Miembro del Directorio de Tecnonuclear S.A.; Presidente de AQA).

Panelistas:

Dr. Juan Carlos Furnari. Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires; Gerente de Área Aplicaciones de la Tecnología Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA); docente y director de la Carrera de Especialización en Radioquímica del Instituto de Tecnología Nuclear Dan Beninson (CNEA-UNSAM).

“Actividades vinculadas con la Radioquímica y la Química Nuclear en la Comisión Nacional de Energía Atómica”

Lic. Guillermo Casale. Jefe del Ciclotrón del Laboratorio Bacon.

“Radioquímica del F-18”.

Lic. Adrián Durán. Licenciado en Química de la Universidad de Buenos Aires (FCEN, UBA). Investigador de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Jefe de Instalación y Responsable de Producción del Ciclotrón-Laboratorio de Radiofarmacia de la Fundación Centro de Diagnóstico Nuclear (FCDN-CNEA).

“Plataformas automáticas de síntesis con galio-68: Su uso en el Diagnóstico clínico”.

Lic. Silvia Inés Gomez de Castiglia. Licenciada en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires (FCEN, UBA). Ex Jefa de la División de Radiofarmacia de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Ha actuado como Experta de la Región ante la Organización Internacional de Energía Atómica (OIEA). Actualmente es Responsable de Investigación y Desarrollo de Tecnonuclear S.A.

“Terapia con radionucleídos”.

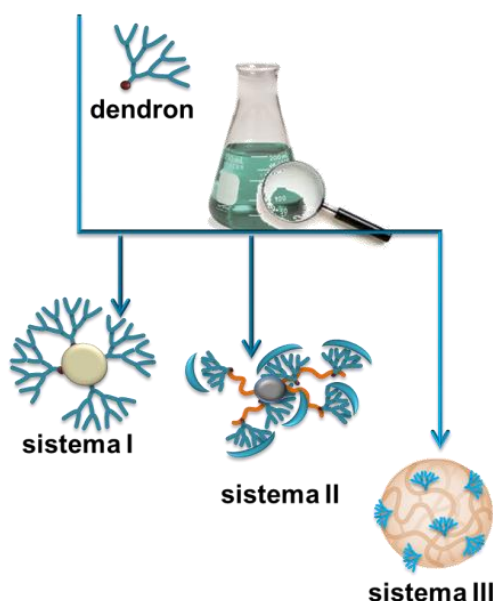
Expositor: Prof. Dra. Miriam Cristina Strumia (Investigadora Superior de CONICET; Directora del Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos y Química Aplicada (IPQA; UNC-CONICET); Profesora Titular Plenaria, con dedicación exclusiva; Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba).
mcs@fcq.unc.edu.ar

Tema: El uso de moléculas dendríticas en la funcionalización de nanomateriales.

Como ya es conocido, la naturaleza ha sido, y continúa siendo, la fuente de inspiración para el diseño y desarrollo de nuevos materiales que puedan satisfacer la creciente demanda de la sociedad y del sector tecnológico. En este contexto, los científicos están enfocados en la obtención de sistemas complejos y altamente específicos y de ser posible, con comportamiento inteligente. Desde un punto de vista más estructural, la arquitectura y la funcionalidad de las unidades de construcción que constituyen un material han jugado un rol muy importante en las propiedades finales y como consecuencia, en las potenciales aplicaciones. En este sentido, la dendronización, usada como herramienta química de funcionalización, ha ganado un lugar destacado para crear nanoestructuras hiperramificadas e hiperfuncionalizadas bien definida y conservando las ventajas de los dendrimeros tradicionales.

Nuestro grupo de investigación, viene trabajando desde hace algunos años en la síntesis de nanomateriales con propiedades específicas de aplicación. Más recientemente hemos utilizado la dendronización para la introducción de ramificaciones y de grupos funcionales específicos, que le confieren al material, propiedades adicionales o sinergismo de otras ya presentes. En esta ocasión, se presentarán tres metodologías sintéticas utilizadas en la obtención de nanomateriales híbridos, haciendo énfasis en su relación estructura/propiedad. Estas son: a) modificación superficial de nanopartículas de oro (NPs) usando dendrones de diferente balance hidrofóbico/hidrofílico (sistema I, Figura 1); b) formación de NPs del tipo core-brush usando la técnica de polimerización radicalaria controlada (ATRP) de cadenas poliméricas dendronizadas (sistema II, Figura 1) y c) formación de nanogeles inteligentes usando polímeros dendríticos y polímeros termosensibles (sistema III, Figura 1). Estas tres estrategias sintéticas conducen a productos que esquemáticamente se muestran en la figura 1.

Figura 1: esquema representativo de las estructuras dendríticas obtenidas





Expositor: Prof. Dra. Nilda E. Fink. Directora del Programa PROES de la Fundación Bioquímica Argentina; Asesora del Subprograma PEEC (Programa de Evaluación Externa de la Calidad). Profesora Extraordinaria Consulta 2010/2017, Área Bioquímica Clínica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.
NFink@fbpba.org.ar

Tema: Ética y Ciencias del Laboratorio Clínico

La Ética en las Ciencias Químicas y Bioquímicas trata sobre la aplicación de los principios éticos fundamentales a una variedad de temas relacionados con la investigación científica, la conducta del investigador, las publicaciones científicas, la docencia y la actividad del profesional en la tarea asistencial. En el campo de la Salud hay áreas importantes de aplicación, a saber: Experimentación en animales y en humanos y la actividad asistencial. El término Ética ha evolucionado desde el clásico juramento Hipocrático pasando al concepto de ética en la investigación biomédica (Núremberg, 1947) fundamentado en argumentos jurídicos. Luego evolucionó al de Bioética en la investigación biomédica, con la Declaración de Helsinki, con una fuerte concepción médico-social. La Bioética se define como la disciplina científica que estudia los aspectos éticos de la medicina y de la biología en general y también examina las relaciones entre el hombre y otros seres vivos (RAE). Los estándares éticos y científicos en la investigación biomédica en humanos, se plasmaron en guías internacionales incluyendo, las Guías Éticas Internacionales para Investigación Biomédica que involucra a Humanos, del CIOMS y de la OMS, y en las Guías para Buena Práctica Clínica, del ICH. El cumplimiento de estas guías asegura que se promuevan la dignidad, derechos, seguridad y bienestar de los participantes en la investigación y que los resultados de las investigaciones sean confiables. Un documento importante en la evolución de la Ética fue el denominado informe Belmont en el que se describe que la práctica ética se basa en cuatro principios que son: beneficencia, justicia, no-maleficencia y autonomía. Otro aspecto importante de una investigación es el momento de dar difusión a los hallazgos encontrados que debe estar regido por conductas éticas al someter un manuscrito científico para publicar, generalmente en una revista con referato. Hay diferentes entidades internacionales que velan por el manejo ético de las publicaciones. Así el Comité de Ética en Publicaciones (COPE) es una organización de carácter voluntario que coordina a la mayoría de las editoriales y sus editores. Otra es la Asociación Mundial de Editores Médicos (WAME) también ha publicado varios documentos relacionados con Políticas de Ética de Publicación de Revistas Médicas. Debe regir un enfoque imparcial para definir y regular los procedimientos de manejo de violaciones de la ética de publicación.

La enseñanza de Ética en las carreras del área de la Salud con el fin de incorporarla en el currículo de grado y posgrado constituye una estrategia fundamental para asegurar una atención de calidad y desarrollar una práctica asistencial en un marco que enfatice la atención integral, que privilegie al paciente y que capacite para el accionar comunitario de modo de incluir a los diferentes estamentos sociales que son partes de los conflictos bioéticos. La aplicación de todos estos principios a las distintas etapas del modelo de trabajo en el laboratorio clínico (fases pre-analítica, analítica y post analítica), como los incluidos en las normas ISO 15189 de 2007 y 2012 son fundamentales en el Laboratorio Clínico, para garantizar calidad. Como conclusión, un profesional ético en la actividad asistencial debe evitar prácticas desleales, llevar programas de gestión y control de calidad tanto internos como externos, cumplir con las normas, las disposiciones y las buenas prácticas, ser responsable del diseño, implementación, mantenimiento y mejoras del sistema de gestión de calidad, incluyendo políticas y procedimientos para asegurar, la protección de la información confidencial. Asimismo debe anteponer el bienestar del paciente y la relevancia profesional como premisas fundamentales. Sobre la base de todo lo antedicho, se deduce que todo Laboratorio de Análisis clínicos debe poseer con un código de ética. Es importante que un profesional de la Salud priorice los aspectos éticos y, en el caso particular del profesional del laboratorio, que brinde colaboración al médico tratante en los procesos diagnósticos y en dar información al enfermo así como establecer una adecuada propuesta de trabajo del Laboratorio que tenga como meta la excelencia y el mejor uso de los recursos disponibles.



Expositor: Prof. Dra. Marisa G. Repetto. Profesora Adjunta de Química General e Inorgánica, ded. exclusiva. Departamento de Química Analítica y Fisicoquímica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA. Investigador Independiente del CONICET de la Carrera de Investigador Científico en Salud. Instituto de Bioquímica y Medicina Molecular (IBIMOL, UBA-CONICET).
mrepetto@ffyb.uba.ar

Tema: Estrés oxidativo: una señal de alerta cuando fallan los mecanismos de regulación de la homeostasis redox intracelular.

El concepto clásico de estrés oxidativo (EO) lo define como un desbalance entre las especies oxidantes tales como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), hidroperóxidos orgánicos (ROOH), oxígeno singulete, radicales libres como anión superóxido (O_2^-), radicales hidroxilo y peroxilo, y los antioxidantes (no enzimáticos como el glutatión (GSH) y grupos tioles (-SH) de proteínas, y enzimáticos: superóxido dismutasa (SOD), catalasa y glutatión peroxidasa (GPx)), a favor de las primeras. Actualmente, la “hipótesis redox” amplía este concepto al postular que el EO se debe a procesos que alteran el balance redox celular dado por los -SH, GSH o proteínas involucradas en las vías de señalización y funciones fisiológicas. Los mecanismos de protección antioxidante previos a la oxidación de biomoléculas en células, órganos y tejidos involucran el consumo de antioxidantes, especialmente GSH y cambios en la actividad de SOD, catalasa y GPx (aumento o disminución). Por un lado, la oxidación de GSH involucra aumentos de la concentración de especies oxidantes o incrementos en la expresión de SOD y catalasa, entendidos como una respuesta frente a la generación de especies oxidantes. Ambos mecanismos avalan la hipótesis redox y la participación de estas especies en la reacción de Fenton como mecanismo de acción. Un aumento de la actividad de SOD en el citosol y mitocondria disminuye la posibilidad de las reacciones entre el O_2^- y el óxido nítrico para producir peroxinitrito, y el aumento de la actividad de catalasa disminuye la concentración intracelular del H_2O_2 . La respuesta genómica que implica la expresión de estas enzimas está asociada al aumento de la concentración en estado estacionario de ROOH, junto con incrementos de la oxidación de biomoléculas y activación de la vía de señalización Nrf2-ARE. Esta vía es uno de los mecanismos fisiológicos en la defensa intracelular contra el EO, controla la expresión de genes y proteínas, y está implicada en la detoxificación y eliminación de especies oxidantes tóxicas mediada a su vez por Keap1, una proteína de señalización redox rica en -SH.

El incremento de la expresión de las enzimas antioxidantes como respuesta al EO indicaría que se trata de un proceso reversible y representa una forma de detoxificación y respuesta celular adaptativa al estrés, apoptosis y proliferación. Sin embargo, si estos mecanismos no son suficientes para controlar la generación y toxicidad de las especies oxidantes y prevenir el daño oxidativo irreversible intracelular, la disminución de la actividad de SOD, catalasa y GPx y del contenido de GSH intracelular indicarían que el daño oxidativo estaría mediado por la acumulación de especies oxidantes y de los productos de degradación de los ROOH resultantes de la oxidación de biomoléculas, acorde al concepto clásico de EO. El contenido de GSH y el sistema enzimático que regula la homeostasis de los -SH son esenciales para controlar la homeostasis redox intracelular y la falla en su regulación conduciría a la disfunción mitocondrial, hipoxia, disfunción multiorgánica y muerte.



Expositor: Prof. Dra. Sandra Hernández. Gabinete de Didáctica de la Química, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS). Instituto de Química del Sur (INQUISUR, UNS - CONICET).
shernand@criba.edu.ar

Tema: Licenciaturas y Profesorados en Química: ¿ruptura o conciliación desde nuevas perspectivas?

Los diseños de los planes de estudio de los Profesorados en Química se han visto influenciados por los de las Licenciaturas en Química bajo la premisa de que un profesor debe saber primordialmente el contenido a enseñar. Si bien esta apreciación se ha ido modificando en parte y han ido tomando fuerza tanto el contenido pedagógico como el contenido tecnológico, el siglo XXI nos enfrenta a un nuevo paradigma que nos invita al cuestionamiento. ¿Logran los estudiantes de estas carreras el perfil de egreso propuesto en estos planes? ¿Deberían los Profesorados “separarse” de las Licenciaturas? ¿Formamos para un desempeño óptimo adaptado a los requerimientos de la sociedad? ¿Se tienen en cuenta los entornos en los que nos hemos estado formando los docentes universitarios en ejercicio y los requerimientos actuales? ¿Deberían las Licenciaturas tener en cuenta aspectos didácticos y pedagógicos? ¿Estamos preparados para los nuevos desafíos?

Estos y otros cuestionamientos se ejemplificarán y pondrán en consideración durante el transcurso de la ponencia.



Expositor: Prof. Dra. Vera Alejandra Alvarez. Investigadora Principal de CONICET en el Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA; UNMdP-CONICET) donde dirige el Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP). Profesora Adjunta con dedicación exclusiva en la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP).

alvarezvera@fi.mdp.edu.ar

Tema: Desarrollo de nanomateriales poliméricos para aplicaciones tecnológicas.

En los últimos años, los nanomateriales se han utilizado cada vez más en diversas aplicaciones, entre las cuales se destacan los sistemas portadores de diferentes principios activos y los dispositivos aptos para remediación ambiental. En esta charla analizaremos las posibilidades de desarrollo de nuevos nanomateriales que contienen principios activos, adecuadas, especialmente, para aplicaciones en Biomedicina, Agroinsumos e Industria Textil y de nanomateriales aptos para la remediación de aguas contaminadas. Abarcaremos las etapas de desarrollo en el laboratorio incluyendo la síntesis y caracterización de los materiales; el escalado de los mismos y las pruebas en condiciones reales de servicio en cada uno de los casos.



Expositor: Prof. Dra. Carina M. L. Delpiccolo. Investigadora Adjunta CONICET – Instituto de Química de Rosario (IQUIR; UNR-CONICET); Profesora Adjunta con dedicación exclusiva, Área Química Medicinal, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario (UNR).

delpiccolo@iquir-conicet.gov.ar

Tema: Metodologías sintéticas en el desarrollo de agentes quimioterapéuticos hoy: Desafíos y nuevos acercamientos.

La síntesis orgánica tiene un papel estratégico y práctico de vital importancia en el éxito de los procesos de descubrimiento y desarrollo de fármacos, siendo notables los cambios y desafíos que se han presentado a lo largo de la historia. Actualmente el químico medicinal debe considerar un gran número de variables en dicho proceso, y las estrategias sintéticas a utilizar pueden variar significativamente dependiendo de las aplicaciones particulares. En este contexto, presentaremos diferentes metodologías modernas de amplia aplicación en química medicinal, tales como síntesis combinatoria y en paralelo, síntesis orientada a la diversidad, síntesis basada en fragmentos, entre otras. También se discutirá cuáles son las tendencias en los tipos de reacción y estructuras químicas más utilizadas. Finalmente mostraremos los desarrollos recientes realizados por nuestro grupo de investigación en la búsqueda de nuevos agentes antiproliferativos, identificándose análogos que mostraron inhibición de la proliferación celular y una alta selectividad por las células tumorales. Los primeros estudios mecanísticos son promisorios, detectándose en células de melanoma, inducción de apoptosis e inhibición de migración celular.



Expositor: Prof. Dra. Carolina Vericat. Investigadora Independiente de CONICET en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA – CONICET – UNLP). Profesora Adjunta del Departamento de Química – Facultad de Cs. Exactas – Universidad Nacional de La Plata (UNLP).
cvericat@inifta.unlp.edu.ar

Tema: Nanopartículas de oro: síntesis, caracterización y evaluación de sus propiedades para aplicaciones biomédicas.

En los últimos años ha aumentado considerablemente el interés en el empleo de nanopartículas (NPs) y otros nanomateriales de oro para el desarrollo de nuevas estrategias biomédicas. Las AuNPs son especialmente promisorias para el tratamiento de ciertas enfermedades, en particular empleando terapias fototérmicas plasmónicas, y para la detección precoz de enfermedades y el diseño de nuevos agentes de contraste para ciertas técnicas de diagnóstico por imágenes. Esto se debe en gran medida a las propiedades físicas y químicas singulares de estos nanomateriales, las cuales dependen de su tamaño y del recubrimiento superficial, entre otros.

En esta presentación mostraremos algunos ejemplos en los que se combina la caracterización físicoquímica y el estudio de la estabilidad de diferentes AuNPs con el desarrollo preliminar de aplicaciones biomédicas, fundamentalmente para terapéutica.



Expositor: Prof. Dra. María Cristina Añón. Investigadora Superior de CONICET; Profesora Emérita de la Facultad de Ciencias Exactas (FCE), Universidad Nacional de La Plata (UNLP); Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA; UNLP-CONICET).

mcacidca@gmail.com

Tema: Péptidos bioactivos de origen alimentario como moduladores de la presión arterial. Aspectos químicos y biológicos.

La hipertensión arterial es uno de los principales factores de riesgo asociados al desarrollo de la enfermedad cardiovascular. Se define como un factor de riesgo controlable ya que se puede mejorar y controlar modificando factores conductuales tales como actividad física, alimentación saludable, baja ingesta de sodio y no fumar. La regulación de la presión sanguínea sigue un mecanismo complejo, que involucra a varias vías metabólicas entrelazadas. El desarrollo de hipertensión arterial se caracteriza por una actividad incrementada principalmente de dos enzimas renina y ECA (enzima conversora de angiotensina) que forman parte del sistema renina-angiotensina (RAS).

Esta actividad conduce a niveles altos y anormales de angiotensina II y a una contracción aumentada de los vasos sanguíneos.

La ingesta de alimentos funcionales es una alternativa válida en la prevención de la hipertensión o complementaria a un tratamiento farmacológico en el tratamiento de una hipertensión moderada. Ha sido demostrada la existencia de diferentes péptidos bioactivos, encriptados en proteínas alimentarias de distinto origen, con actividad antihipertensiva. Estos péptidos actúan a través de diferentes mecanismos, entre los que se distinguen su acción como inhibidores de las enzimas renina, ECA y ECE (enzima conversora de endotelina), unión a receptores de angiotensina II, producción de óxido nítrico e inhibición de canales de Ca.

Durante el transcurso de la exposición se discutirán principalmente la acción de péptidos bioactivos de origen alimentario inhibidores de las enzimas renina y ECA. Se analizarán aproximaciones *in silico*, *in vitro*, *in vivo* y *ex vivo*. Por último se mostrará su acción como parte de matrices alimentarias.



Expositor: Prof. Dra. Albertina G. Moglioni. Investigadora Principal CONICET; Directora del Instituto de Química y Metabolismo del Fármaco (IQUIMEFA; UBA-CONICET); Prof. Titular, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA.
amoglio@ffyb.uba.ar

Tema: Diseño, síntesis y evaluación de compuestos quinoxalínicos como potenciales agentes anti-HIV

El Síndrome de Inmunodeficiencia Adquirida (SIDA), patología causada por el virus de la Inmunodeficiencia Humana (HIV) todavía impacta seriamente en la salud y en socio-economía, constituyendo una de las causas primarias de morbilidad y mortalidad en el mundo. Si bien, se cuenta con unas 27 drogas aprobadas por FDA para su tratamiento, aún no existe posibilidad de cura de la infección y por ello la búsqueda ininterrumpida de fármacos para su tratamiento continúa. El principal blanco terapéutico al que se he enfocado dicha búsqueda es la transcriptasa reversa (TR) del virus. Particularmente, muchas de los compuestos que actúan como inhibidores no-nucleosídicos (INNTR) de la TR han surgido a partir del diseño de fármacos asistido por computadora (CADD). La vasta información disponible respecto de la TR y sus inhibidores ha permitido el desarrollo de técnicas híbridas de bajo costo computacional que permiten la búsqueda rápida y eficiente de nuevos compuestos que puedan resultar inhibidores de dicha enzima. En este sentido, en nuestro grupo de investigación hemos desarrollado un protocolo de búsqueda computacional que combina la generación de conformeros empleando docking y la predicción de valores de IC₅₀ de los mismos, mediante un estudio de 3D-QSAR. Este protocolo fue validado empleando compuestos quinoxalínicos y se aplicó al diseño de nuevos derivados que pudieran resultar activos. Una serie de más de 20 derivados fueron sintetizados y evaluados frente a TR recombinante obtenida en el laboratorio. Los compuestos más promisorios fueron luego evaluados en células infectadas, permitiendo el hallazgo de derivados comparables o aún mejores que nevirapina, uno de los INNTR más utilizados en clínica, en cuanto a su menor valor de IC₅₀ y mayor índice de selectividad.



Expositor: Prof. Dr. R. Martín Negri. Director del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE, CONICET - UBA), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

rmn@qi.fcen.uba.ar

Tema: Formar a los jóvenes con sólidos conocimientos en sus respectivas disciplinas y con mentalidad para incorporarse a equipos interdisciplinarios: el desafío de las Licenciaturas.

La ponencia se centrará en la necesidad de explicitar ante nuestros alumnos los factores que traccionan actualmente la enseñanza de las ciencias y en particular de la química. En nuestra experiencia en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA intentamos avanzar en explicitar que las temáticas importantes son de carácter interdisciplinario: cuidado del medio ambiente y mitigación ambiental, energía, alimentación, cambios de paradigmas en medicina, avances de robótica en distintas áreas laborales, inteligencia artificial, exploración del mar, del subsuelo y del espacio, etc. Por eso creemos que debemos formar jóvenes que al mismo tiempo posean no solo una fuerte formación en sus respectivas disciplinas, si no también una mentalidad abierta y ecléctica que les permitan incorporarse con eficiencia a equipos interdisciplinarios. Ello lleva a que un objetivo central de los departamentos docentes debería ser la vinculación entre ellos. En la UBA, estamos aún lejos de dicho objetivo. Cada facultad se comporta como un gas ideal de “departamentos” que no interactúan entre sí; a su vez la UBA se comporta como un gas ideal de facultades aisladas y así siguiendo. Obviamente debemos avanzar hacia la vinculación de la universidades con escuelas y colegios, empresas, organismos estatales, que suelen quedar dependientes de esfuerzos individuales esporádicos, pero no institucionales.

Un segundo paso, del cual estamos aún más lejos, es vincular las ciencias exactas y naturales con las ciencias sociales. Un tercer paso es el de considerar el concepto de “ciencia incluida”, donde el científico forma parte de proyectos que involucran a un grupo de actores diversos: científicos de otras disciplinas, docentes, ONGs, sociedades comunitarias, empresas, organismos del estado, etc. En dicho contexto, la química es una disciplina “central” en todas las temáticas mencionadas y debemos poder explicitar en forma clara qué es lo que caracteriza al “químico”, cual es su aporte, y que lo diferencia de un ingeniero, un bioquímico, etc.



Expositor: Prof. Dr. Héctor S. Odetti. Profesor Titular del Departamento de Química General e Inorgánica. Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral.
aliaso1@hotmail.com

Tema: Los Profesorados de Química en la Provincia de Santa Fe: situación y perspectiva.

En primer lugar, se realizará una breve descripción de la estructura del Sistema Educativo Argentino a partir de la sanción de la Ley de Educación Nacional (LEN) N° 26.206 en el año 2006. Desde esta perspectiva coexisten dos modelos de formación de profesores, con tensiones y asimetrías en uno y otro modelo; para luego ahondar en lo que sucede en la Provincia de Santa Fe, respecto a los profesorados de los Institutos de Formación Docente (IFD) y las Universidades Nacionales (UUNN), especificando la formación en los profesorados de Química. Esta situación puede no ser exactamente igual en otras jurisdicciones, pero servirá para entender algunas cuestiones de los dos subsistemas de formación de profesores.



Expositor: Lic. Guillermo Casale. Jefe del Ciclotrón del Laboratorio Bacon.
gcasale@bacon.com.ar

Tema: Radioquímica del F-18

Se presentará la radioquímica del átomo de F-18, las ventajas en sus propiedades tanto químicas como nucleares.

Desde su historia en el mundo en el desarrollo de una molécula que atraviese la barrera hemato-encefálica y sus primeros usos en Argentina desde los años 70 producido en reactor y su actual producción en modernos ciclotrones.

Reacciones de adición a dobles enlaces del tipo electrofílicas SN1 y las estereo específicas nucleofílicas SN2 a fin de respetar estereoisomerías ó conformaciones específicas .

Imágenes moleculares: cómo ha influido el desarrollo de la radioquímica del F-18 en la clínica médica de diagnóstico por imágenes.

Nuevas técnicas de construcción de moléculas como la "Química Click" ó la novedosa formación de quelatos con aluminio en anillos NOTA y otros quelantes lineales.

Se presentarán ejemplos de las radiosíntesis automatizada como la Flúor Doxiglucosa, Flúor-Colina, Flúor-PSMA nuevo antígeno prostático, Flúor-DOPA, Fluorbetapir trazador de placa amielode para detección de la enfermedad de Alzheimer.



Expositor: Lic. Silvia Inés Gomez de Castiglia. Licenciada en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires (FCEN, UBA). Ex Jefa de la División de Radiofarmacia de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA); Ha actuado como Experta de la Región ante la Organización Internacional de Energía Atómica (OIEA). Actualmente es Responsable de Investigación y Desarrollo de Tecnonuclear SA.

silgomez@tecnuclear.com

Tema: Terapia con radionucleídos.

La terapia con radionucleídos ha estado disponible por muchos años, pero han sido pocos los métodos que se usan rutinariamente en gran escala. Las excepciones son ^{131}I yoduro, que se ha usado por largo tiempo para terapia de cáncer de tiroides y el ^{32}P -ortofosfato para terapia de Policitemia Vera, este último ya en desuso en Argentina. Recientemente sin embargo, la terapia dirigida con radionucleídos ha tenido una perspectiva de rápida expansión y prometedora para el tratamiento de muchos cánceres hasta ahora intratables.

Los principales resultados se han obtenido con la terapia de linfomas usando el anticuerpo monoclonal antiCD20 marcado con ^{131}I (Bexxar) y con ^{90}Y (Zevalin). Otros ejemplos incluyen el uso de ^{131}I MIBG (metaiodobencilguanidina) para tratamiento de feocromocitoma y neuroblastoma y los análogos de somatostatina marcados con ^{177}Lu e ^{90}Y que permiten realizar un tratamiento de tumores que expresan receptores de somatostatina, tanto en el tumor primario como en las metástasis, utilizando por ejemplo ^{90}Y -DOTA-TATE, como así también DOTATOC, DOTANOC, DOTALAN. Se puede usar el par $^{111}\text{In}/^{90}\text{Y}$ con una implementación futura del par $^{111}\text{In}/^{177}\text{Lu}$. Actualmente se está usando el ^{68}Ga -DOTATATE con una implementación futura del ^{177}Lu -DOTATATE, o sea el par $^{68}\text{Ga}/^{177}\text{Lu}$.

En el caso del cáncer de próstata las células tumorales sobrepresan, en su superficie, el antígeno prostático específico de membrana (PSMA) y se han desarrollado con gran éxito varios derivados que reconocen este antígeno, los cuales pueden ser marcados con ^{68}Ga y ^{18}F para diagnóstico o con ^{177}Lu para terapia. Por último los radionucleídos emisores alfa, unidos a vectores adecuados, están siendo intensamente estudiados en el mundo y en algunos casos se han comenzado los estudios en pacientes, para poder obtener el registro en la autoridad sanitaria.



Expositor: Prof. Dr. Adrián Turjanski. Investigador Independiente CONICET, Instituto de Química Biológica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (IQUIBICEN), Universidad de Buenos Aires (UBA); Prof. Asociado FCEN, UBA.
aturjans@gmail.com

Tema: Del genoma a la Droga en patógenos: La perspectiva bioinformática.

La gran cantidad de datos genómicos disponibles para patógenos han creado nuevas oportunidades para la identificación de proteínas blanco y el descubrimiento de fármacos, incluidas nuevas especies, resistentes y multirresistentes. Sin embargo, estos datos deben integrarse de manera cohesiva para poder ser explotados completamente y ser fáciles de interrogar. Presentaré el trabajo que hemos realizado en el desarrollo de herramientas que incluyen anotación genómica, predicción estructural, determinación de rutas metabólicas, algoritmos de priorización de blancos y nuevos métodos de acoplamiento. Discutiré el desarrollo de herramientas bioinformáticas, que permiten la consolidación de datos basados en todo el genoma, centrándome en el análisis estructural de proteínas y la predicción de drogabilidad y la selección de bolsillos para el desarrollo de compuestos líderes. Al permitir la integración y la ponderación de esta información, nuestras propias herramientas facilitan la identificación y priorización de los blancos proteicos para cada patógeno.

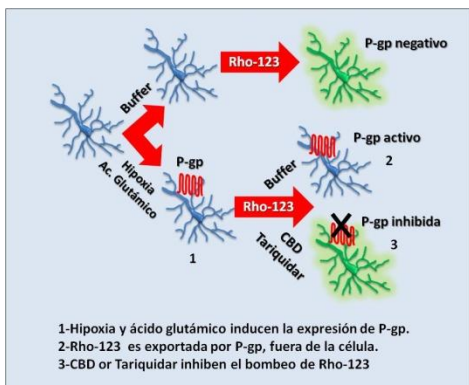
Luego mostraré nuestro método de docking sesgado utilizando simulaciones que permiten identificar compuestos líderes más rápido y mejor que los métodos convencionales. Finalmente, discutiré su aplicación a *Mycobacterium Tuberculosis* y la identificación de un compuesto de líder para un blanco seleccionado.

Expositor: Prof. Dr. Alberto Jorge Lazarowski. Profesor Titular con dedicación exclusiva, Departamento de Bioquímica Clínica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.
alazarowski@gmail.com

Tema: Cannabidiol y farmacoresistencia en epilepsia

Autores : Auzmendi Jerónimo^{1,2} & Lazarowski Alberto¹-INFIBIOC¹, FFyB-UBA¹- CONICET²

La constante generación de nuevos y muy efectivos anticonvulsivantes no logra reducir un histórico porcentaje de pacientes epilépticos (30-40%) que desarrollan “Epilepsias Refractarias” con fenotipo de resistencia a múltiples drogas (MDR). La sobreexpresión cerebral de los transportadores de múltiples drogas (ABC-t) principalmente la glicoproteína P-gp, son la base de la “Hipótesis de los Transportadores”, que explican dicho fenotipo. Varios reportes han demostrado que la inhibición de la actividad de P-gp podría ser una terapia adyuvante que logre revertir el fenotipo MDR en pacientes con epilepsias resistentes a fármacos (Lazarowski et al, 2007; Robey et al. 2008). Por varios miles de años, el uso medicinal del Cannabis sativa (Marijuana) ha mostrado evidencias de cierta efectividad en diferentes patologías incluyendo las epilepsias. Los cannabinoides (endógenos y exógenos) actúan principalmente sobre receptores específicos CB1 y CB2 tanto en el sistema nervioso como en órganos periféricos (Pertwee and Ross, 2002). Los endocannabinoides son significativamente activados por el estrés convulsivo, y su acción sobre el receptor CB1R podría tener tanto efectos inductores como protectores de las crisis (Marsicano G et al, 2003; Deshpande LS et al, 2007a and 2007b). Un estudio mostró que los cuatro principales compuestos del cannabis como 9-tetrahydro-cannabinol (THC), 11-nor-9-tetrahydrocannabinol-carboxylic acid (THC-COOH), cannabinol (CBN), y cannabidiol (CBD)— tienen un efecto inhibitorio sobre la actividad de P-gp (Hao-Jie Zhu et al 2006). Entre dichos compuestos, el CBD mostró ser el de mejor acción anticonvulsivos en un amplio espectro de modelos de crisis y/o estatus epiléptico, (Hill et al., 2012; Jones et al., 2015; Jones et al., 2010; Hill et al., 2012, 2013; Jones et al., 2012, Hill et al., 2013; Jones et al., 2012; Hill et al., 2012, 2013; Jones et al., 2015; Jones et al., 2015; dos Santos et al., 2015). La actividad anticonvulsivante del CBD puede deberse a su acción sobre múltiples dianas moleculares (Friedman D, and Devinsky O, 2015; Reddy DS and Golub VM, 2016), y la pérdida de la acción psicotrópica típica del THC, lo señala como una excelente alternativa terapéutica en las epilepsias refractarias (Cilio MR et al, 2014). Sin embargo, el mecanismo de acción por el cual resultaría tan efectivo no ha sido totalmente dilucidado. Nuestro grupo ha recientemente demostrado que el estrés convulsivo induce alta expresión de P-gp en neuronas y astrocitos, y que el transporte de Rho-123 (substrato de P-gp), en Astrocitos P-gp positivos es significativamente inhibido por CBD (Auzmendi et al, 2018). De esta forma, CBD, sería una excelente alternativa de terapia adyuvante a las drogas antiepilépticas, especialmente en casos farmacoresistencia dependientes de P-gp



Referencias

1. Lazarowski A. et al. ABC transporters during epilepsy and mechanisms underlying multidrug resistance in refractory epilepsy. *Epilepsia*. 2007;48 Suppl 5:140-9.
2. Robey RW, et al. P-glycoprotein--a clinical target in drug-refractory epilepsy? *Mol Pharmacol*. 2008;73:1343-6.
3. Tanf F, et al. Drug-Resistant Epilepsy: Multiple Hypotheses, Few Answers.



- Front. Neurol. 2017 | <https://doi.org/10.3389/fneur.2017.00301>.
4. Compton WM, et al. Prevalence of marijuana use disorders in the United States: 1991–1992 and 2001–2002. *J Am Med Assoc* 2004;291:2114–2121.
 5. Pertwee RG and Ross RA. Cannabinoid receptors and their ligands. *Prostagl Leukot Essent Fatty Acids* 2002;66:101–121
 6. Marsicano G, et al. CB1 cannabinoid receptors and on-demand defense against excitotoxicity. *Science* 2003; 302: 84-8
 7. Deshpande LS, et al. Cannabinoid CB1R antagonists cause status epilepticus-like activity in the hippocampal neuronal culture model of acquired epilepsy. *Neurosci Lett* 2007a; 411:11-6.
 8. Deshpande LS, et al. Endocannabinoids block status epilepticus in cultured hippocampal neurons. *Eur J Pharmacol* 2007b; 558: 52-9
 9. Hao-Jie Zhu et al, Characterization of P-glycoprotein Inhibition by Major Cannabinoids from Marijuana. *JPET* 317:850–857, 2006
 10. Friedman D, and Devinsky O. Cannabinoids in the Treatment of Epilepsy. *N Engl J Med* 2015;373:1048-58.
 11. Reddy DS and Golub VM. The Pharmacological Basis of Cannabis Therapy for Epilepsy. *J Pharmacol Exp Ther* 2016;357:45–55.
 12. Hill AJ, et al. Cannabidiol is anticonvulsant in mouse and rat. *Br J Pharmacol* 2012;167:1629–1642.
 13. Hill MN, et al. Endogenous cannabinoid signaling is essential for stress adaptation. *Proc Natl Acad Sci USA* 2010;107:9406–9411.
 14. Hill TDM, et al, Cannabidiol-rich cannabis extracts are anticonvulsant in mouse and rat via a CB1 receptor-independent mechanism. *Br J Pharmacol* 2013;170:679–692.
 15. Jones NA, et al. Cannabidiol exerts anti-convulsant effects in animal models of temporal lobe and partial seizures. *Seizure* 2012;21:344–352.
 16. Jones NA, et al. Cannabidiol displays antiepileptiform and antiseizure properties in vitro and in vivo. *J Pharmacol Exp Ther* 2010;332:569–577.
 17. Jones N, et al, Assessment of the anticonvulsant effects and tolerability of GW Pharmaceuticals’ cannabidiol in the anticonvulsant screening program, in: *Proceedings of the American Epilepsy Society Annual Meeting; 2015 Dec. 4–8; Philadelphia, PA. Abst. 3.034., American Epilepsy Soc*
 18. Cilio MR et al. The case for assessing cannabidiol in epilepsy *Epilepsia*, 2014;55(6):787–790.
 19. dos Santos RG, et al. Phytocannabinoids and epilepsy. *J Clin Pharm Ther* 2015;40:135–143.
 20. Auzmendi et al. Cannabidiol and erythropoietin (EPO), block the activity of P-glycoprotein (P-gp), linked to drug resistance in refractory epilepsy. 10th Latin American Epilepsy Congress. San José, Costa Rica. 29th September–2nd October, 2018.



Consolidar la colaboración interuniversitaria “en red” para el fortalecimiento de los profesorados: Antecedentes, iniciativas y desafíos

Dr. Armando Fernández Guillermet

Instituto Balseiro - Centro Atómico Bariloche - CONICET
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - UNCUYO (Mendoza)
Fundación Bariloche (Bariloche)
Consejo Universitario de Ciencias Exactas y Naturales (CUCEN)

Resumen

El tema de esta exposición es un prolongado proceso interuniversitario que se inició hace 10 años, cuando el Consejo Interuniversitario Nacional (CIN), mediante el Acuerdo Plenario N° 686/09 del 17/03/2009, encomendó a su Comité Ejecutivo (CE-CIN) que “convoque a un Plenario Extraordinario para considerar la situación de las carreras de profesorados respecto de las previsiones del Artículo 43° de la Ley de Educación Superior”. En el Anexo del citado Acuerdo, el CIN establece que las asociaciones de Facultades, Decanos o disciplinas “constituyen un valioso actor colectivo en el afianzamiento de las acciones de mejoramiento de la calidad de la formación universitaria” y que “deben ser protagonistas principales en los trabajos conducentes al establecimiento de estándares para las evaluaciones de los profesorados de las distintas disciplinas y modalidades”. Otra instancia clave tuvo lugar el 23/06/2009, cuando el Consejo de Universidades (CU) aprobó el Acuerdo Plenario N° 66, que sirvió de base a la Resolución N° 50 del 09/02/2010 por la cual el Ministro de Educación resolvió: (i) incluir en la nómina del Artículo 43 de la Ley N° 24521 el título de Profesor Universitario; (ii) convocar [...] a las universidades que tienen a su cargo la formación de docentes, a fin de establecer los lineamientos generales de la formación docente, comunes a la totalidad de los profesorados [...]; (iii) iniciar el proceso a partir de la elaboración de los documentos necesarios para el abordaje de cada carrera [...]; y, (iv) dar tratamiento en primer lugar [...] a los títulos de Profesor Universitario en Biología, Física, Matemática y Química.

Este proceso tuvo una primera culminación el 17/09/2012 cuando el CU aprobó los “Lineamientos Generales de la Formación Docente comunes a los Profesorados Universitarios” elaborados por el CIN sobre la base de documentos presentados por el Consejo Universitario de Ciencias Exactas y Naturales (CUCEN) y la Asociación Nacional de Facultades de Humanidades y Educación (ANFHE). Posteriormente, por Resolución N° 856/2013 del 16/05/2013, el CE-CIN aprobó las propuestas completas de estándares para evaluación de los profesorados universitarios en Biología, Computación, Física, Matemática y Química presentadas por el CUCEN y las elevó para su tratamiento al CU. En la presente exposición se ofrece una sinopsis de: (i) los resultados institucionales clave y los desafíos que planteó el proceso iniciado hace una década; y, (b) las iniciativas colaborativas “en red” en favor de los profesorados universitarios que actualmente impulsa el CUCEN.

Expositor: Prof. Dr. Carlos Omar Della Védova. Investigador Superior de CONICET; Director del Centro de Química Inorgánica "Dr. Pedro J. Aymonino" (CEQUINOR; UNLP-CONICET); Profesor FCE; Doctor en Química (*Ph.D.*) de la Facultad de Ciencias Exactas (FCE), Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y Doctor en Ciencias Naturales (*Dr. rer. nat.*) de la Universidad del Ruhr (Alemania).
carlosdv@quimica.unlp.edu.ar

Tema: El origen del color de la primeras banderas patrias: Estudios espectro-históricos

Autores Rosana M. Romano, A. Lorena Picone, Rodrigo Stephani, Luiz F. Cappa de Oliveira y Carlos O. Della Védova**CEQUINOR (UNLP-CCT La Plata, CONICET-Asociado a CIC), Argentina y UFJF, Brasil

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

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



Bandera de Aráoz



Bandera de Macha

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

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



Expositor: Dr. Jorge Montanari. Investigador adjunto CONICET IMBICE y UNQ.
jorgemhz@hotmail.com

Tema: Nanoformulaciones para entrega tópica de activos para cáncer de piel.

Se presentará un panorama general del empleo de nanosistemas especializados para la vía tópica (liposomas ultradeformables y otros) describiendo el trabajo de los últimos 2 años del grupo, en el cual se obtuvieron formulaciones de una droga oncológica clásica (5-fluorouracilo) y de una de reciente aprobación (vismodegib), las cuales fueron caracterizadas biofísicamente además de estudiarse su penetración en un modelo ex vivo de piel humana y de realizarse ensayos bioquímicos in vitro e in vivo en model zebrafish.

Breve reseña del expositor: Jorge Montanari es Lic. en Biotecnología y Doctor en Cs. Básicas y Aplicadas por la UNQ. Es investigador adjunto CONICET con dependencia en el IMBICE y en la UNQ. Ha sido investigador invitado en el Instituto Nacional de Nanotecnología de Turquía, y actualmente dirige líneas de investigación sobre nanosistemas tópicos para el tratamiento de enfermedades cutáneas (cáncer de piel, leishmaniasis, daño estructural por factores ambientales) en el Laboratorio de Bio-Nanotecnología de la UNQ.



Expositor: Dr. Juan Carlos Furnari. Gerente de Área de Aplicaciones de la Tecnología Nuclear; Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)]. Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires; Gerente de Área Aplicaciones de la Tecnología Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA); docente y director de la Carrera de Especialización en Radioquímica del Instituto de Tecnología Nuclear Dan Beninson (CNEA-UNSAM).

jcfurnari@yahoo.com

Tema: Actividades vinculadas con la Radioquímica y la Química Nuclear en la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Se realizará inicialmente una breve reseña histórica del desarrollo de la Radioquímica y de la Química Nuclear en la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y en el país.

Luego se pasarán a describir las actividades actuales relacionadas con las mencionadas disciplinas, tanto en la investigación básica y aplicada como en el desarrollo tecnológico de diversos proyectos prioritarios de CNEA.

Así, se detallará la vinculación de la Química Nuclear y de la Radioquímica con el Ciclo de Combustible Nuclear, unido directamente a la generación de energía nucleoelectrónica, con varias líneas de desarrollo en los tres centros atómicos de CNEA. También con la producción de radioisótopos de uso médico e industrial, una de las principales actividades del Centro Atómico Ezeiza. Esta última actividad deriva en otra de las áreas prioritarias de CNEA vinculada con la radioquímica: el desarrollo de la Radiofarmacia, lo que permitió posicionar a Argentina entre los países más avanzados e independientes en materia de Medicina Nuclear, liderando Latinoamérica en estos temas. La Química Nuclear y la Radioquímica también están presentes en el desarrollo y la aplicación de determinadas técnicas analíticas nucleares, como el análisis por activación neutrónica, en el que Argentina también es pionera y fuerte exponente desde hace décadas.

Finalmente, el aspecto educativo está también presente con dichas disciplinas puesto que el Instituto de Tecnología Nuclear Dan Beninson, uno de los tres Institutos universitarios de CNEA, posee desde hace muchos años la Carrera de Especialización en Radioquímica y Aplicaciones Nucleares y el curso de Metodología y Aplicación de Radioisótopos. También se dicta, recientemente creada, la Ingeniería Nuclear con orientación en Aplicaciones, con un fuerte contenido en Radioquímica y Química Nuclear. Así, CNEA forma profesionales y técnicos en estas áreas en las que existe una reducida oferta educativa a nivel nacional.



Expositor: Dr. Julio César Azcárate. Investigador Asistente de CONICET, División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche (CAB), CNEA. Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, área Química, de la Universidad Nacional de La Plata.
jcazcarate@cab.cnea.gov.ar

Tema: Alcances de la microscopía electrónica de transmisión en la caracterización química y estructural de nanomateriales.

Los nanomateriales presentan características diferentes a los materiales masivos de su misma composición. Esta diferencia, les confiere un especial interés tanto en ciencias básicas como aplicadas, al mismo tiempo que resultan prometedores para el sector industrial. Estas nuevas propiedades radican en el confinamiento de dichos materiales a la escala de los nanómetros. Sin embargo para tener una comprensión certera de su comportamiento y poder predecir potenciales aplicaciones, es necesario contar con una adecuada caracterización morfológica, estructural y desde luego química. En este sentido, el microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un herramienta fundamental en este tipo de caracterización avanzada.

En esta presentación discutiremos los alcances de la microscopía electrónica de transmisión en la caracterización de nanomateriales. Se analizarán los diferentes modos de operación para adquirir imágenes y la información que se puede obtener con cada uno de ellos. También se prestará especial interés a las espectroscopías asociadas al TEM como lo son la dispersión de energía de rayos X (EDS) y la pérdida de energía de electrones (EELS). La combinación de las técnicas de imágenes con las espectroscopías permiten obtener mapeo de composición del material, imágenes filtradas por energía, e incluso la determinación de entorno químico (estados de oxidación) mediante el análisis de los espectros de EELS.

Por último se discutirán resultados de la caracterización de nanomateriales y como los diferentes modos de operación permitieron comprender mejor el comportamiento del sistema.



Epositor: Dra. Ana María García Nicora. Presidente de CAMEDA integrante del Consejo Consultivo Honorario de la ley 27.350. A cargo de la Dirección de LALCEC Morón (Liga Argentina de Lucha contra el Cáncer).

anagarcian31@gmail.com

Tema: Cannabis medicinal. Camino de la legislación en Argentina

Desde nuestros 1º pasos en el año 2014, Cameda Asociación Civil, viene desandando el camino milenario del cannabis, en la búsqueda de una alternativa terapéutica, para enfermedades con respuestas sanitarias insatisfechas, en pos de mejorar la calidad de vida de nuestros hijos, nuestras familias, de pacientes.

En este camino, las condiciones jurídicas del cannabis, las barreras de acceso a información, a educación, a legislación, a preparados de calidad y seguridad, definen la necesidad de andar un camino donde transformar la condena social de una condición de salud quebrada pasará a ser compromiso de todos los argentinos.

Avances en la ciencia, con el descubrimiento del sistema endocannabinoide, sus receptores y cannabinoides endógenos. Mayor conocimiento sobre la planta de cannabis con el aislamiento de fitocannabinoides, compuestos terpenoides y flavonoides, entre otros, marcan el inicio de sendas claras a transitar en investigación, legislación, educación basada en evidencia científica.

Desafío local, regional y mundial, el cannabis nos hermana en ahondar en un conocimiento responsable en pos de generar legislaciones, academia y ciencia por el derecho a la salud de las personas.

Así, abordaremos el camino que venimos transitando, donde construir realidades en uso de cannabis medicinal de la mano de la ciencia nos interpela y nos convoca.



Expositor: Lic. Eduardo Pablo Fenoglio. Licenciado en Biología. Orientación Ecología de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y Procurador de la Universidad Siglo 21. Magister en Gestión Ambiental de la Universidad Nacional de San Martín. Socio-fundador y Presidente de la ONG Mapue; fue Asesor de Jefatura de Gabinete de Ministros de la Nación y del Ministerio de Ambiente de la Nación en la Dirección Nacional de Cambio Climático. Es docente de grado y forma parte de proyectos de investigación en UNLP. Es Profesor de Posgrado en la Universidad de la Defensa Nacional.
eduardofenoglio@gmail.com

Tema: Cambio Climático en Argentina

El clima de la Tierra ha cambiado y evolucionado desde siempre, algunos de estos cambios se han debido a causas naturales, sin embargo los mayores cambios en el clima observados a escala mundial son atribuidos a fuentes antropógenas, es decir, a actividades desarrolladas por los humanos y se han incrementado en las últimas décadas (IPCC, 2014). La crisis provocada por el Cambio Climático es consecuencia de un proceso global de industrialización creciente y que está fuertemente relacionada a los patrones de consumo que imperan en la sociedad. A su vez, el desarrollo social y crecimiento económico no será sostenible si no se tiene en cuenta el impacto que este fenómeno genera en nuestros centros económicos, políticos y sociales, los cuales a su vez, se verán también afectados por otras tendencias mundiales como el crecimiento poblacional -y mayor urbanización-, la seguridad alimentaria, la escasez de agua y saneamiento, entre otros. Enfrentar este complejo problema requiere integrar estrategias y medidas que ataquen las causas (mitigación), que son globales, y estrategias y medidas que disminuyan el riesgo de sus consecuencias (adaptación), que son locales.



Expositor: Prof. Dr. Ernesto J. Calvo (Investigador Superior de CONICET; Director del Instituto de Química, Física de los Materiales, Medioambiente y Energía (INQUIMAE; UBA-CONICET); Profesor Titular con dedicación exclusiva; FRSC Electrochemistry Group, INQUIMAE; Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; Universidad de Buenos Aires).
calvo@qi.fcen.uba.ar

Tema: ¿Qué Química deberíamos hacer con el litio de nuestros salares de la Puna en Argentina?.

Dadas las importantes reservas de litio en Argentina, Bolivia y Chile es imperioso conocer y desarrollar la química y electroquímica de metal más liviano y electropositivo que permite una gran densidad de energía en baterías para electrónica portátil (el celular es el mejor ejemplo), movilidad eléctrica (el auto eléctrico es la nuevo desafío) y el almacenamiento de energías renovables intermitentes para electrificación remota.

Si el litio permitirá el almacenamiento de energía eléctrica renovable en baterías, su extracción también deberá ser sostenible. El método desarrollado en nuestro laboratorio que mereció el Premio “Bright Minds Challenge”, es un ejemplo de los desarrollos que pueden hacerse en el país.

En cuanto a baterías, las nuevas baterías avanzadas de Li-aire y Li-azufre aún presentan grandes desafíos a la química para poder ingresar al mercado con una densidad de energía que pueda competir con los combustibles fósiles. También las baterías totalmente sólidas de polímeros prometen ocupar un lugar preponderante en la tecnología.

Afirmamos que el tema del litio es mucho más que minería, es industria química “down stream” en baterías, aleaciones aeroespaciales, fármacos, en cerámicos, en sistemas de refrigeración y el isótopo ^6Li en la industria nuclear y en detectores de neutrones.

El sol y el litio de la Puna podrían aprovecharse para fabricar amoníaco y con éste, fertilizantes para la agroindustria radicando industrias en la región donde hoy se instalan paneles solares. El litio es el único metal que descompone el nitrógeno atmosférico a presión y temperatura ambientes, mientras que el método industrial de obtención de amoníaco por el proceso Haber-Bosch emplea catalizadores a alta presión de temperatura y tiene una importante huella de carbón por usar hidrógeno de la industria del petróleo.

Argentina debiera copiar los esfuerzos en Bolivia y en Chile para dar valor agregado al recurso estratégico litio del que cuenta con importantes reservas.



Expositor: Dr. Agustín Yaneff. Investigador Asistente CONICET, Laboratorio de Farmacología y Oncología Molecular. Jefe TP en la Cátedra de Física, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA. Instituto de Investigaciones Farmacológicas ININFA (UBA-CONICET).
agustinyanef@hotmail.com

Tema: Diseño racional de inhibidores del transporte de AMPc por MRP4 para el desarrollo de fármaco en el tratamiento de PDAC.

Autores: Ramiro Héctor Cerviño¹, Natalia Gómez¹, Ana Sahores¹, Carina Shayo², Carlos Davio¹ and **Agustín Yaneff¹**, ¹Laboratorio de Farmacología y Oncología Molecular, ININFA, FFyB, UBA. ²Laboratorio de Farmacología y Patología Molecular, IByME-CONICET.

En los últimos años, diversos transportadores de tipo ABC (*ATP binding cassette*) de la familia MRP (*Multidrug-Resistance Protein o ABCC*) fueron sugeridos como blancos farmacológicos para el tratamiento de distintos tipos de cáncer, debido a por su mayor expresión en células tumorales, su capacidad para generar resistencia a fármacos quimioterápicos y su capacidad para transportar sustratos endógenos que podrían estar involucrados en el desarrollo y/o malignidad tumorales. Debido a que estos transportadores tienen la capacidad de reconocer y transportar múltiples sustratos, y dada la complejidad estructural de su bolsillo de unión a los mismos, el diseño de agentes farmacológicos específicos con la capacidad de modificar selectivamente la afinidad por ciertos sustratos representa un desafío en la química medicinal actual. Recientemente, nuestro laboratorio validó el transporte de AMPc mediado por MRP4, mediante un abordaje interdisciplinario, como un blanco terapéutico para el tratamiento de PDAC. En tal sentido, tanto su expresión como funcionalidad se asocia a progresión tumoral y metástasis. Con el objetivo de identificar el sitio de unión de AMPc en dicho transportador, realizamos un estudio comparativo entre los integrantes de la familia MRP/ABCC y MRP4 teniendo en cuenta la información disponible con respecto a: la especificidad por sustratos endógenos y exógenos, secuencia aminoacídica, modelos moleculares por homología y ensayos de mutagénesis y funcionalidad. En base a este análisis, construimos modelos moleculares de MRP4 por homología en sus dos conformaciones límite (*outward* e *inward*) e identificamos dos potenciales sitios de unión a AMPc, presentes en ambas conformaciones del transportador. A su vez, teniendo en cuenta la información disponible a cerca del efecto inhibitorio de distintos fármacos y moléculas sobre MRPPs, construimos sets de datos de actividad biológica clasificados según el sustrato y transportador sobre el que actúan, estructura química y blanco terapéutico descripto. Dichos datos serán utilizados en el desarrollo de modelos de relación estructura-actividad para la identificación de determinantes estructurales de los inhibidores respecto del sustrato involucrado. Sin embargo, dado que el set de datos de inhibidores del transporte de AMPc es escaso, desarrollamos en paralelo una técnica de cribado masivo para la identificación de posibles inhibidores de este transporte basada en la utilización de un biosensor intracelular de AMPc. Utilizando esta técnica, caracterizamos los inhibidores de MRP4 en cuanto a su capacidad de inhibir el transporte de AMPc.

Tanto la identificación de los sitios de unión de AMPc, cómo la caracterización de inhibidores en cuanto a su capacidad de inhibir el transporte de este sustrato, nos servirán como base para el desarrollo ulterior de inhibidores específicos del transporte de cAMP mediado por MRP4 potencialmente aplicables en el tratamiento de PDAC.



Expositor: Dr. Alejandro Wolosiuk. Investigador Independiente (CONICET). Investigador Principal - B (Gerencia Química - CNEA). Profesor Adjunto Ded. Simple (DQIAQyF, FCEN-UBA).
wolosiuk@cnea.gov.ar

Tema: Encapsulación de sondas luminiscentes en SiO₂: sistemas fotoquímicos complejos y trazadores para seguir procesos químicos y biológicos “à la carte”.

Las matrices y superficies de SiO₂ constituyen una interesante plataforma para la inmovilización de moléculas, vehiculización y encapsulación de compuestos y diseño de materiales adsorbentes. Desde un punto de vista químico, conforman una plataforma que habilita la posibilidad de sintonizar sus propiedades químicas y físicas e integrar distintos bloques de construcción (nanopartículas, polímeros, enzimas, etc). En este contexto, los organoalcoxisilanos (R'_nSi(OR)_{4-n}) son intermediarios esenciales en procesos sol-gel que han revolucionado el procesamiento y la síntesis de materiales de uso diario y dan origen a precursores moleculares para la síntesis de bloques de construcción. La hidrólisis del grupo R (i.e. metoxi-, etoxi-) conduce a la formación de una red policondensada de Si-O-Si con fuertes uniones covalentes en superficies hidroxiladas de SiO₂. Por otro lado, el grupo R' organofuncional no-hidrolizable (e.g. amino, ciano, metil, tiol o vinilo) puede integrarse a la matriz de Si-O-Si, ya sobre la superficie o dentro de la estructura de SiO₂. En el caso de funcionalización superficial, esto permite mantener la textura del material de soporte (partículas, polvos, superficies planas) mientras que sus propiedades intrínsecas (densidad, índice de refracción) permanecen intactas.

En esta charla veremos distintas alternativas para la funcionalización de superficies y matrices de SiO₂ coloidales y películas delgadas porosas con diversos compuestos luminiscentes. Dentro del espectro electromagnético resulta especialmente interesante el infrarrojo cercano (NIR), ya que la piel humana posee una “ventana biológica” en este rango y se vislumbra la utilización de este espectro para fines terapéuticos y detección no invasiva. De esta manera, es posible anclar sondas fotoquímicas activas en el NIR sensibles a pH para seguir procesos celulares y generar oxígeno singulete para terapias fotodinámicas. Por otro lado, presentaré perspectivas para la modificación de superficies de nanopartículas de conversión ascendente NIR-activas (*UCNP, upconversion nanoparticles*) basadas en NaYF₄ y dopadas con tierras raras (Eu, Tb).



1-Química Analítica

[01-001]	"BIOPROSPECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN ANALÍTICA DE METALES TRAZA PB Y HG EN CONCHA PRIETA (ANADARA TUBERCULOSA) EXTRAÍDA DEL MANGLAR DE COJIMÍES, PEDERNALES-ECUADOR "
Autores: Villareal de la T -; Zúñiga-Reinoso.A; Zambrano-Bermúdez. D; Silva-Silva D ;Zamora-Pinargote.	
[01-002]	MÉTODO SIMPLE PARA LA DETERMINACIÓN DE CANNABINOIDES EN DIFERENTES MATRICES
Autores: Oswaldo Aranda , María Eugenia Amarillo , Florencia Geier , Ivana Gomez , Eva Yúfera , Bárbara Buffone Schab , Jorge Esteban Colman Lerner	
[01-003]	ELABORACIÓN Y EVALUACIÓN DE UN ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO DE BAJO COSTO PARA LA DETERMINACIÓN DE PLOMO (II)
Autores: Echeverry D., Camacho N., Peña J., Quiñones C.	
[01-004]	IMPLEMENTACIÓN DE MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS POR ESPECTROMETRIA DE MASAS DE ALTA RESOLUCIÓN / DILUCIÓN ISOTÓPICA EN PRODUCTOS DE LA PESCA EN EL MARCO DE UN PLAN NACIONAL DE CONTROL
Autores: Juan Echarte, Damián Fernández, Carlos Chiacchio, Verónica Torres Leedham	
[01-005]	LÍQUIDO IÓNICO MAGNÉTICO COMO FASE EXTRACTANTE PARA EL DESARROLLO DE UNA TÉCNICA DE MICROEXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO APLICADA A LA PRECONCENTRACIÓN Y DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE ARSÉNICO EN MIEL POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA
Autores: Emiliano F. Fiorentini , Brenda V. Canizo y Rodolfo G. Wuilloud	
[01-006]	ESTUDIO PRELIMINAR DE LA TITULACION CONDUCTIMETRICA PARA LA DETERMINACION DE LA CAPACIDAD ACIDA DE INTERCAMBIO DEL NAFION® 115
Autores: María José Lavorante y Erica Alenjandra Ramirez Martinez	
[01-007]	DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE FÓSFORO EN ACEROS AL CARBONO Y DE BAJA ALEACIÓN POR ICP-OES
Autores: H. Lozano, N. Hatamleh , A. Iglesias, M.M. Puelles	
[01-008]	METROLOGÍA QUÍMICA EN ARGENTINA: PUREZA DE BIFTALATO DE POTASIO
Autores: A. Iglesias, N. Hatamleh, H. Lozano, M.M. Puelles	
[01-009]	NUEVA METODOLOGIA PARA LA DETERMINACION DE PLOMO MEDIANTE FLUORESCENCIA MOLECULAR EN MUESTRAS DE MIEL
Autores: María Carolina Talio , Vanesa Muñoz , Mariano Acosta , Liliana P. Fernández	
[01-010]	PRECONCENTRACIÓN EN LINEA DE ÁCIDO TOLFENÁMICO EN MINICOLUMNAS DE NANOTUBOS DE CARBONO CON DETECCIÓN ESPECTROFLUORIMÉTRICA
Autores: Vanesa Muñoz , Carolina Talio Raúl Gil , Liliana P. Fernández	
[01-011]	"DETECCIÓN ANALÍTICA DE HG, CD, PB, EN HEPATOPÁNCREAS DE CANGREJO ROJO (UCIDES OCCIDENTALIS) OBTENIDOS EN MANGLARES DE COJIMÍES - ECUADOR."
Autores: Díaz Mora Camila , Villareal de la Torre David - , Castro Delgado Jennifer	

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[01-012]	SÍNTESIS DE SORBENTE FUNCIONALIZADO CON UREA PARA RETENCION DE METALES PESADOS
Autores: Melisa Lepez, Ayelen Lopez, Sandra Vázquez, Mabel Vega	
[01-013]	VALIDACIÓN Y APLICACIÓN DE UNA TECNICA ANALITICA PARA LA DETERMINACIÓN DE NIVELES RESIDUALES DE PESTICIDAS EN AGUA DE RIEGO DE CULTIVOS ARROCEROS
Autores: María Belén Medina, Martín Munitz, Celia Williman, Ivana Alberini, Martín Novoa, Fernando Parma, Gladys Subovich, Fabricio Raviol, María Isabel Montti	
[01-014]	CONTROL DE CALIDAD CUALI-CUANTITATIVO DE COLOIDES DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA
Autores: Juan Manuel Galdopórpura; Angelina Ibar; Marina Morcillo; María Victoria Tuttolomondo; Martín Federico Desimone	
[01-015]	DETERMINACIÓN NO DESTRUCTIVA DE EU (III) EN ORTOCOMPUESTOS DE LANTANO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X: APLICACIÓN DEL MÉTODO DE PARÁMETROS FUNDAMENTALES
Autores: María B. Gilliard, Adriana C. Pérez, Beatriz T. Pierini, Silvia A. Alconchel	
[01-016]	ANÁLISIS DEL PERFIL COMPOSICIONAL DE TERPENOS Y CANNABINOIDES DE DIFERENTES VARIEDADES DE CANNABIS SATIVA
Autores: Gastón Barreto, Karina de Figueiredo, Micaela Magariño, Antonio Saxler y Luciana Mentasti	
[01-017]	NUEVO MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE CAFÉINA EN MATRICES DE ALIMENTOS BASADO EN LA EXTINCIÓN DE FLUORESCENCIA DEL FÁRMACO HIPOGLUCEMIANTE GLIBENCLAMIDA.
Autores: González N., Lantmann S., Acebal C	
[01-018]	EXTRACCIÓN Y DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE HORMONAS ESTEROIDEAS EN MUESTRAS AMBIENTALES
Autores: Maite V. Aguinaga Martinez, Natalia Llamas, Florencia C. San Román Nápoli, Francisco Ávila Orozco, Claudia Domini y Carolina Acebal	
[01-019]	APLICACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADOS BASADOS EN RADIACIÓN UV PARA LA DEGRADACIÓN DE METSULFURON METIL EN MUESTRAS DE AGUA
Autores: Florencia C. San Román Nápoli, Natalia Llamas, Maite V. Aguinaga Martínez, Claudia E. Domini, Carolina C. Acebal.	
[01-020]	ESTABILIDAD DE SOLUCIONES DE DITIONITO DE SODIO COMO AGENTE REDUCTOR DE ARSÉNICO
Autores: Diego Semprini, Paula Sarmiento, Agostina Bragas, Brenda Contro, Mariana Muzzio, Miguel A. Rosa	
[01-021]	TEST DE BEAM: UNA TÉCNICA SENCILLA Y RÁPIDA PARA LA DETERMINACIÓN DE CBD EN DERIVADOS DE CANNABIS SATIVA L.
Autores: Fresia Silva Sofrás , Daiana Retta , Martín Desimone , Catalina van Baren	



2-Química Inorgánica y Química Bioinorgánica

[02-001]	COMPLEJOS DE NI(II) CON ÁCIDO BENCENOTETRACARBOXÍLICO
Autores: Ana María Atria , José Parada , Yanko Moreno , Ricardo Baggio , Octavio Peña	
[02-002]	ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES BIOLÓGICAS DEL COMPLEJO MONONUCLEAR [CO(ACETATO)₂(ABIMID)₂]
Autores: Ana María Atria , José Parada , Laura Navarro , Gino Corsini	
[02-003]	POTENCIALIDAD EN LA ADSORCIÓN DE AS DE DIATOMITA TRATADA CON FE(III)
Autores: María José Gonzalez , Lia Botto	
[02-004]	MÉTODO EMERGENTE PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA. UNA ALTERNATIVA SIMPLE Y DE BAJO COSTO
Autores: Edgardo Soto , Irma Lia Botto , María José González , Mario Presta	
[02-005]	OPTIMIZACIÓN DE MÉTODOS SEPARATIVOS APLICADOS A ESTUDIOS EN LOTE USANDO ARCILLAS PARA RETENCIÓN DE CR³⁺ EN AGUA
Autores: Mangiameli, Ma. Florencia; González, Juan Carlos; Frascaroli, Ma. Inés; García, Silvia; Perez Mora, Bárbara; Bertoni, Fernando; Bellú, Sebastián.	
[02-006]	TOXICIDAD AGUDA DE COBRE, DISFUNCIÓN MITOCONDRIAL Y DAÑO OXIDATIVO MULTIORGÁNICO
Autores: Fabiana Lairión, Juan Manuel Acosta, Celina Morales, Manuel Rodríguez, Ricardo Gelpi, Alberto Boveris, Marisa Gabriela Repetto.	
[02-007]	RESPUESTA INFLAMATORIA Y ESTRÉS OXIDATIVO ASOCIADOS A LA TOXICIDAD AGUDA DEL NÍQUEL
Autores: Nidia Ferrarotti, Fabiana Lairión, Gustavo Repetto, Alberto Boveris, Marisa Gabriela Repetto.	
[02-008]	ESTRÉS OXIDATIVO POR TOXICIDAD AGUDA DE COBRE: ALTERACIONES EN LA HOMEOSTASIS REDOX INTRACELULAR Y DAÑO HISTOLÓGICO EN HÍGADO Y CEREBRO.
Autores: Fabiana Lairión, Juan Manuel Acosta, Mauricio Castro Parodi, Alicia Damiano, Celina Morales, Manuel Rodríguez, Ricardo Gelpi, Alberto Boveris, Marisa Gabriela Repetto.	
[02-009]	REACCIÓN DE NITROPRUSIATO CON FENILHIDRACINA
Autores: Gutiérrez María Marta, Islas Soledad, Almaraz Alejandra	
[02-010]	DEGRADACIÓN CATALÍTICA DEL CATECOL MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA
Autores: Fermín Delgado, Mariana Álvarez, Alejandro Malisani y Mariana Dennehy	
[02-011]	ALTERNATIVAS DE DOPANTES B PARA ESTABILIZAR LA FASE TETRAGONAL SCHEELITA DEL ORTONIOBATO DE LANTANO
Autores: Adrián G. Demonte, Beatriz T. Pierini, Silvia A. Alconchel	
[02-012]	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CON ACTIVIDAD BIOLÓGICA. EVALUACIÓN IN SITU DE ESTRÉS CELULAR DURANTE LA ENCAPSULACIÓN EN SÍLICE DE CÉLULAS VIVAS
Autores: Matías Lanús Mendez Elizalde , Susana Correa García , Mercedes Perullini .	
[02-013]	EFFECTOS ANTITUMORALES INDUCIDOS POR UNA METALODROGA DE COBRE CON TROPOLONA SOBRE MODELOS CELULARES 2D Y 3D DE CÁNCER DE MAMA.
Autores: Lucia Santa Maria de la Parra , Maria Carolina Ruiz , Enrique José Baran , Ignacio Esteban León IE	



3-Química Orgánica

[03-001]	COMPOSICION QUIMICA Y ACTIVIDAD INSECTICIDA DEL ACEITE ESCENCIAL DE SCHINUS AREIRA FRENTE A UNA R. PICTURATUS (BRUCHINAE)
Autores: Manuel Rosales , Andrea C. Cutro, y Sergio A. Rodriguez,	
[03-002]	EMPLEO DE FURILCHALCONAS COMO COMPUESTOS BIOACTIVOS EN PINTURAS ANTIINCRUSTANTES
Autores: Ángel Sathicq , Analía Paola, Míriam Pérez, Oriana D'Alessandro , Mónica García , Guillermo Blustein, Gustavo Romanelli	
[03-003]	SALES IMIDAZÓLICAS CONTENIENDO CARBOHIDRATOS COMO LIGANDOS
Autores: Ariana Hobsteter, Virginia Holst, Marcos J. Lo Fiego, Gustavo F. Silbestri	
[03-004]	ZANTHOSIMULINE Y 2H-PIRANOS SINTÉTICOS RELACIONADOS COMO POTENCIALES AGENTES ANTIFÚNGICOS PARA EL CONTROL DE ENFERMEDADES POSCOSECHA EN FRUTOS
Autores: Agustín J. Caldo, Melina G. Di Liberto, Martín J. Riveira, y Marcos G. Deritab,	
[03-005]	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVAS 1,2,5,6-TETRAHIDROPIRIDINAS POLISUSTITUÍDAS MEDIANTE UNA REACCIÓN PENTACOMPONENTE
Autores: Valeria Palermo, M. Belén Colombo Migliorero, Patricia G. Vázquez, Peter Langer, Gustavo P. Romanelli	
[03-006]	ANÁLISIS COMBINADO POR GC-FID-MS Y 13C RMN DEL ACEITE ESENCIAL DE FABIANA PUNENSIS
Autores: Fabiola Rodríguez , Lucas Fabian , Albertina Moglioni , Catiana Zampini , María I. Isla , Arnaldo L. Bandoni , Catalina M. van Baren	
[03-007]	SÍNTESIS DE NUEVAS BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE HIDRATOS DE CARBONO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE CU(II)
Autores: Leticia Lafuente, Ana González Baró, Agustín Ponzinibbio	
[03-008]	ANÁLISIS TOPOLÓGICO-CONFORMACIONAL DE ANTOCIANIDINAS Y DERIVADOS MONO-GLUCOSILADOS
Autores: Nicolas A. Szewczuk, Pablo R. Duchowicz, Alicia B. Pomilio	
[03-009]	SINTESIS DE 4-HIDROXIBENZAMIDAS. BIOISOSTEROS DE PARABENOS INHIBIDORES DE CANALES DE SODIO.
Autores: Federico M. Garofalo, Laureano L. Sabatier, Andrea V. Enrique, Alan Talevi, Luciana Gavernet.	
[03-010]	ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DE MATERIALES IONICOS DISEÑADOS CON CARACTERISTICAS ACIDO DE BRØNSTED SOBRE REACCIONES DE ESTERIFICACION
Autores: María Belén Martini, María Fernanda Plano, Virginia Bravo, Claudia Della Rosa, Claudia Adam	
[03-011]	AVANCES EN EL ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL "TOMILLO ANDINO" (ACANTHOLIPPIA SERIPHIOIDES)
Autores: Lucía Marchetto , Macarena Delpupo , Valeria Moscatelli , Paola Di Leo Lira , Sabrina Flor,, Cecilia Dobrecky , Catalina van Baren , Daiana Retta	

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[03-012]	ESTUDIO TAUTOMÉRICO EN NITROANILINAS SELECCIONADAS. EVIDENCIA DE LA PRESENCIA DE TAUTÓMEROS MINORITARIOS.
Autores: Diego D. Colasurdo, Matías N. Pila, Sergio L. Laurella, Danila L. Ruiz, Patricia E. Allegretti	
[03-013]	SÍNTESIS DE DERIVADOS DE FLAVONOIDES COMO POTENCIALES ANTIVIRALES. PARTE 2. CATEQUINAS
Autores: Gabriel Sagrera	
[03-014]	SÍNTESIS DE DERIVADOS DE FLAVONOIDES COMO POTENCIALES ANTIVIRALES. PARTE 1. FLAVONAS HALOGENADAS
Autores: Gabriel Sagrera	
[03-015]	SÍNTESIS Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE UN NUEVO SELENIO FTALOCIANINATO DE ZINC(II)
Autores: Sergio D. Ezquerro Riega, Lucía M. Luquez, Beatriz Lantaño, María C. García Vior	
[03-016]	ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE DIELS ALDER ENTRE ALENILBORONATO DE PINACOL Y CICLOPENTADIENO
Autores: Natalia Labadie, Juan M. Ramos Marchena, Noelia S. Medrán y Silvina C. Pellegrinet	
[03-017]	REACCIONES DIELS-ALDER EN AGUA. OBTENCIÓN DE MONÓMEROS DICARBOXÍlicos EN SISTEMAS MICELARES ACUOSOS FORMADOS POR LÍQUIDOS IÓNICOS SURFACTANTES
Autores: Jesica Soffiatti, Eugenia Faurie, Celeste Onaindia, Claudia Adam y Claudia Della Ros	
[03-018]	ESTUDIO DE LA REACCIÓN ENTRE ACETILENDICARBOXILATO DE METILO Y DIFENILAMINA Y SUS PRODUCTOS DE CICLACIÓN
Autores: María S. Schmidt, Guido Opezzo, Sofía Prieto, Sabrina Suchecki, Albertina Moglioni, María M. Blanco	
[03-019]	SÍNTESIS DE DERIVADOS 2-AMINONAFTOQUINONA UTILIZANDO NITRATO DE AMONIO Y CERIO (IV) COMO CATALIZADOR
Autores: Ricardo Gaitán Ibarra, Jhoan Piermattey Ditta y Juan Oviedo Villero	
[03-020]	APLICACIÓN DEL REACTIVO DE EATON PARA LA SÍNTESIS SELECTIVA DE 4-FENIL-2-QUINOLONA
Autores: Juan Pablo Carnevale, Ayelen Luczywo, María Belén Iglesias García, Silvia Elizabeth Asís	
[03-021]	SÍNTESIS DE INDOLOQUINOLINONAS POR REACCIONES DE ACTIVACIÓN C-H CATALIZADAS POR PALADIO
Autores: Eva Daniela Díaz Vázquez; Gisela J. Quinteros; Paula M. Uberman; Sandra E. Martín	
[03-022]	ESTUDIO CONFORMACIONAL COMPARATIVO DE LAS ESTRUCTURAS QUÍMICAS DE CICLOLINOPÉPTIDOS
Autores: Stella M. Battista, Ángel Alonso, Alicia Beatriz Pomilio	



4-Química Física	
[04-001]	(Z)-1-(2-HIDROXI-5-NITROFENIL)-3-(2-METOXIETILAMINO)-4,4-TRIFLUORO-2-BUTEN-1-ONA: ESTUDIO ESTRUCTURAL DE UNA NUEVA AMINOENONA
Autores: Leonor P. Avendaño Jiménez, Oscar E. Piro, Gustavo A. Echeverría, Jorge L. Jios y Sonia E. Ulic.	
[04-002]	CINÉTICA Y MECANISMO DE LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE 3,6-DIFENIL-1,2,4,5-TETROXANO EN SOLUCIÓN DE NITROMETANO
Autores: Alexander G. Bordón , Andrea N. Pila , Mariela I. Profeta , Jorge M. Romero , y Nelly L. Jorge,	
[04-003]	RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA EN ASFALTENOS PROVENIENTES DE CRUDOS VENEZOLANOS Y SUS RESIDUOS DE VACÍOS
Autores: Maury S. Hernández, Pedro J. Silva	
[04-004]	ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA SOLUBILIDAD DE ETILPARABENO EN MEZCLAS COSOLVENTES ACETONITRILLO + AGUA A DIFERENTES TEMPERATURAS.
Autores: Claudia Patricia Ortiz , Diego Ivan Caviedes Rubio , Daniel Ricardo Delgado	
[04-005]	SOLUBILIDAD DE LA SULFADIAZINA EN MEZCLAS DE (ACETONITRILLO + AGUA): MEDICIÓN, CORRELACIÓN, TERMODINÁMICA Y SOLVATACIÓN PREFERENCIAL.
Autores: Claudia Patricia Ortiz, Diego Ivan Caviedes Rubio, Daniel Ricardo Delgado	
[04-006]	CAPACIDAD DE LOS MODELOS PREDICTIVOS DE VISCOSIDAD DE MEZCLAS
Autores: Adriana Elena Sarkozy , Carmen Raquel Barrero , Jorge Álvarez Juliá , Carlos Miguel Marschoff y María del Carmen Grande	
[04-007]	ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL SULFURO DE DIALILO MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS
Autores: Bryan E. Arango Hoyos y Rosana M. Romano	
[04-008]	ADSORCIÓN DE PARACETAMOL SOBRE CARBÓN ACTIVADO Y SÍLICA
Autores: Agustín Spaltro y Danila Ruiz	
[04-009]	REACTIVIDAD DEL PEROXIACETILNITRATO EN ATMÓSFERA HÚMEDA
Autores: Juana Salas, Maximiliano BurgosPaci, Fabio Malanca	
[04-010]	LA REGULACIÓN DEL CICLO CARDÍACO.
Autores: Leopoldo Garavaglia, María Magdalena Defeo, Isabel María Irurzun.	
[04-011]	TIEMPO DE ENVENENAMIENTO PROMEDIO EN LA REACCIÓN 2A + B2 -> 2 AB.
Autores: Sabrina Noemí Hernandez Guiance, Isabel María Irurzun.	



**5-Química Industrial, Química Tecnológica
 y Ciencia de los Materiales**

[05-001]	SÍNTESIS DE MUESTRAS DE PVDF DOPADAS COM CERIO III Y IV
Autores: Marcio Amorim, Jennifer Yuki, Camila Centurion, Martín Pégola	
[05-002]	ESPIRO-RODAMINAS EN ESTADO SOLIDO: DISEÑO RACIONAL DE MATERIALES FOTOSENSIBLES
Autores: M. Michel Torino ; J. Alday ; F. Boubeta, L. Alvarez, C. Huck Iriart ; S. Suarez	
[05-003]	CONTROL DE LA FIJACIÓN DEL MEJILLÓN INVASOR LIMNOPERNA FORTUNEI MEDIANTE EL USO DE HIDROQUINONA, CATECOL Y RESORCINOL
Autores: Analía Paola, Mónica García, Guillermo Blustein, Míriam Pérez	
[05-004]	PREPARACIÓN Y USO DE CELULOSA SULFÚRICA COMO CATALIZADOR EN ADITIVOS PARA BIOCARBURANTES
Autores: Rodrigo Reynoso , Diego M. Ruiz , Gustavo Pasquale , José Jobanny Martinez Zambrano , Luis Alexander Paez y Gustavo Romanelli .	
[05-005]	PREPARACIÓN SUSTENTABLE DE FLAVANONA Y ESTUDIO DE SU EFECTO REPELENTE SOBRE EL PULGÓN DE LA PAPA EN PLANTAS DE LECHUGA
Autores: Florencia Barberis , Erica Tocho , María Silvia Tacaliti , Cecilia Margaría , Mónica Ricci , Diego M. Ruiz y Gustavo P. Romanelli, .	
[05-006]	OBTENCIÓN DE DIHIDROXIACETONA POR OXIDACIÓN DE GLICEROL UTILIZANDO CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADOS EN CARBÓN Y MODIFICADOS POR ESTAÑO
Autores: María L. Faroppa , Catalina Rouillet , Andrea B. Merlo,, Mónica L. Casella	
[05-007]	SINTESIS DE CROMENO-PIRROLES MEDIANTE EL USO DE UN CATALIZADOR BIFUNCIONAL BASADO EN EL HETEROPOLIÁCIDO TIPO PREYSSLER
Autores: Omar M. Portilla-Zúñiga , Ángel G. Sathicq y Gustavo P. Romanelli	
[05-008]	ETERIFICACIÓN DE 5-HYDROXIMETILFURFURAL CATALIZADA POR ÁCIDOS DE PREYSSLER INCLUIDOS EN UNA MATRIZ DE SÍLICE
Autores: Omar M. Portilla-Zúñiga , Ángel G. Sathicq, Daniela I. Lick, Mónica L. Casella y Gustavo P. Romanelli	
[05-009]	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN NUEVO CATALIZADOR HETEROGÉNEO: CALIX[4]ARENO FUNCIONALIZADO CON GRUPOS SULFÓNICOS INCLUIDO EN UNA MATRIZ DE SÍLICE-TITANIA
Autores: María B. Colombo Migliorero, Sandra M. Bonilla Castañeda, Sergio A. Fernandes, Valeria Palermo, Patricia G. Vázquez, Gustavo P. Romanelli	
[05-010]	OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBAMATO DE CELULOSA
Autores: Mariana P. Molina, María C. Taleb, Diana B. Lanieri, Mirtha G. Maximino, Graciela V. Olmos	
[05-011]	MALEINIZACIÓN DEL POLIBUTADIENO HIDROXI-TERMINAL Y DE LOS TRIGLICÉRIDOS DEL ACEITE DE SOJA, Y POLIMERIZACIÓN DEL ACEITE MODIFICADO CON GLICERINA
Autores: J.C. Quagliano y M. Weimer.	

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[05-012]	ESTUDIO DE EPOXIDACIÓN DE CICLOHEXENO USANDO HETEPOLIÁCIDOS DE ESTRUCTURA KEGGIN EN SISTEMA MULTIFÁSICO
Autores: Ángel G. Sathicq , Luis R. Pizzio , Patricia G. Vázquez , Fabio Aricó , Pietro Tundo , Gustavo P. Romanelli	
[05-013]	USO DE MOFS DE CIRCONIO EN LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO CINÁMICO
Autores: Angel G. Sathicq , Laura A. Diaz , Gustavo E. Ramirez Caballero , Gustavo P. Romanelli	
[05-014]	EVALUACIÓN COLORIMÉTRICA EN PAPEL DE CALIDAD DE BIODIESEL
Autores: Alejandra Glorio ; Iván S. Marcipar ; Claudia M. Lagier	
[05-015]	RETENCIÓN DE CR(VI) EN MATRICES CEMENTÍCIAS: INFLUENCIA DEL VIDRIO MOLIDO
Autores: Laveglia A., Trezza M. A. y Rahhal V. F.	
[05-016]	DEDOLOMITIZACIÓN DE DOLOMITAS BONAERENSES EN SISTEMAS CEMENTICEOS
Autores: M.A.Trezza, A. Di Salvo Barsi, E.F.Irassar	
[05-017]	ENCAPSULADO DE ACEITE DE LINO A PARTIR DE EMULSIONES CON GOMA ARABIGA Y DODECILSULFATO DE SODIO OBTENIDAS CON PROCESADOR ULTRASÓNICO Y HOMOGENEIZADOR DISPERSADOR
Autores: María de la Paz Miguel, Claudia Vallo.	
[05-018]	PROLONGACIÓN DEL TIEMPO DE FRAGUADO EN CEMENTOS Y HORMIGONES REFRACTARIOS DE LIGA MAGNESIA-FOSFATO
Autores: Nora Hipedinger, Alberto Scian y Esteban Aglietti	
[05-019]	MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN DE LA EXPANSIÓN DE PELETS USADOS EN LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES ACUOSOS
Autores: Leonel A. Long, Pablo M. Arnal	
[05-020]	CARACTERIZACIÓN TEXTURAL DEL SISTEMA MESOPOROSO (SIO₂-C) OBTENIDO POR LA TÉCNICA SOL-GEL
Autores: Damián E. Benito, M. Barbara Lombardi , Nora E. Hipedienger , Alberto N. Scian	
[05-021]	HIDROGELES DE POLIVINILALCOHOL REFORZADOS CON BENTONITA ÁCIDA PARA REMOCIÓN DE COLORANTES DE MEDIOS ACUOSOS CONTAMINADOS
Autores: Romina P. Ollier, Laura M. Sanchez, Vera A. Alvarez	
[05-022]	OBTENCIÓN DE ANTIOXIDANTES EN POLVO A PARTIR DE ALPERUJO DEOLIVA EMPLEANDO β-CICLODEXTRINA COMO SOLVENTE DE EXTRACCIÓN.
Autores: Gastón E. Maraulo,, Cristina dos Santos Ferreira , M. Florencia Mazzobre,	
[05-023]	HIDROGENACIÓN DE GLUCOSA SOBRE UN CATALIZADOR DE RUTENIOSOPORTADO EN CARBÓN ACTIVADO: ESTUDIO DE CONDICIONES DEREACCIÓN
Autores: Juan J. Musci , Guillermo J. Siri , Mónica L. Casella,	
[05-024]	UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES DE CARBÓN FUNCIONALIZADO EN LA ESTERIFICACION DE GLICEROL
Autores: Chiosso, Ma. Eugenia, Casella, Mónica L., Merlo, Andrea B.	

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[05-025]	MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ELECTROLISIS DE AGUA.
Autores: R. Coppola , D. Herranz , R. Escudero-Cid , N. B. D'Accorso , P. Ocón , G.C. Abuin	
[05-026]	TANINO DE CASTAÑO (CASTANEA SATIVA) Y SU CORRESPONDIENTE "TANATO" DE CERIO COMO PIGMENTOS ANTICORROSIVOS PARA ACERO
Autores: C. Byrne, A. Eylenein, C. Deyá , O. D'Alessandro	
[05-027]	INCORPORACIÓN DE LA(III) EN PINTURAS ALQUÍDICAS PARA LA PROTECCIÓN DE ACERO SAE 1010
Autores: Oriana D'Alessandro , , Gonzalo Selmi , Roberto Romagnoli , Cecilia Deyá,	
[05-028]	MATERIALES MESPOROSOS TUD-1 MODIFICADOS CON ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN LA SÍNTESIS DE QUINOLINAS
Autores: Romina A. Frenzel, Eliana R. Nope Vargas, Marina N. Gorsd, Luis R. Pizzio, Gustavo P. Romanelli	
[05-029]	POLIOXOTUNGSTOVANADATOS INCLUIDOS EN POLÍMEROSUPERABSORBENTES COMO CATALIZADORES EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE SULFUROS
Autores: Romina Frenzel, Gustavo Romanelli, Luis Pizzio	
[05-030]	OBTENCIÓN DE BIOPRODUCTOS A PARTIR DE PIRÓLISIS DE ALGA MACROSYSTIS PYRIFERA
Autores: Jonathan Simonceush , María Sol Dambolena , Soraya Fuentes , Alicia Nisovoy , Victoria Gutierrez , María Alicia Volpe	
[05-031]	FACTIBILIDAD DEL DESARROLLO DE VITROCERÁMICOS DE MUY BAJO COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA A PARTIR DE UN MINERAL DE LITIO NACIONAL
Autores: Marisa A. Sierra, Mariana Constante, Ulises Gilabert.	
[05-032]	UTILIZACIÓN DE CARBONES VEGETALES MODIFICADOS PARA REMOVER ARSÉNICO DE AGUAS
Autores: Amalia Lara Bursztyn Fuentes , Daniel Asens , Yamila Grunblatt , Pablo Maximiliano Arnal	
[05-033]	BIOCARBONES DE PIRÓLISIS. PREPARACION, CARACTERIZACIÓN EN EL CONTEXTO DE SU APLICACIÓN INDUSTRIAL
Autores: Alejandro Malisani, Rocío García, Abril Battelli, María A. Volpe, Victoria Gutierrez	
[05-034]	FACTIBILIDAD DEL DESARROLLO DE VITROCERÁMICOS DE MUY BAJO COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA A PARTIR DE UN MINERAL DE LITIO NACIONAL.
Autores: Marisa A. Sierra, Mariana Constante, Ulises Gilabert.	
[05-035]	OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE PRETRATAMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ZEOLITA LTA A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES
Autores: Jorge D. Monzón, Maximiliano R. Gonzalez, María S. Conconi, Andrea M. Pereyra, Elena I. Basaldella	
[05-036]	ENCAPSULACIÓN Y LIBERACIÓN CONTROLADA DE ISOTIAZOLINONAS EN ZEOLITA NAY
Autores: Lucas Mardones , Soledad Legnoverde , Elena Basaldella	
[05-037]	PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS DE ASFALTOS MODIFICADOS CON ARCILLAS Y POLÍMEROS
Autores: Juan Botto Iribarne , Luciana Fracassi , Diego Larsen , Romina Ollier , Vera Alvarez , Tamara G. Oberti	

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[05-038]	SOJA: ALTERNATIVA SOSTENIBLE PARA EL DESARROLLO DE DIFERENTES CLASES DE ADHESIVOS
Autores: E.S. NICOLAO, M.C. CHALAPUD, J.F. MARTUCCI, E.M.CIANNAMEA, P.M. STEFANI, R.A. RUSECKAITE	
[05-039]	HIDROGELES DE COLÁGENO PARA LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE DEXAMETASONA
Autores: Juan Manuel Galdopórpura; Angelina Ibar; Marina Morcillo; María Victoria Tuttolomondo; Martín Federico Desimone	
[05-040]	REMOCION DE UN CONTAMINANTE EMERGENTE EN SOLUCION ACUOSA MEDIANTE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE ASERRIN DE UNA ESPECIE ARBOREA INVASORA
Autores: G.V.Nunell , E. Gomez-Delgado , P.R. Bonelli , A.L. Cukierman,	
[05-041]	DESARROLLO DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES PARA SU APLICACIÓN EN LA CAPTURA DE CO2 SIMULANDO CONDICIONES DE POST-COMBUSTIÓN
Autores: E. Gomez-Delgado , G.V.Nunell , A.L. Cukierman,, P.R. Bonelli	
[05-042]	MEMBRANAS DE QUITOSANO Y ALGINATO CON CLORHEXIDINA PARA LA PREVENCIÓN DE INFECCIONES EN EL LUGAR DE INSERCIÓN DE CATÉTERES VENOSOS CENTRALES
Autores: Alvarez Echazú, MI ; Monaco, C ; Perna, O ; Olivetti; CE ; Garcia Cuniglio, SB ; Pardo, H ; Alvarez, GS ; Desimone MF	
[05-043]	ESTUDIO COMPARATIVO DE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS TRATADOS QUÍMICAMENTE: APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA
Autores: Cecilia De Piante Vicin, Pablo Húmpola, Agustín Sattler, Héctor Odetti: Juan Carlos Moreno Piraján, Liliana Giraldo.	
[05-044]	EFFECTO DE LA DIFUSIÓN DE IONES EN EL DESEMPEÑO DE UN MODULO FOTOVOLTAICO: ESTUDIOS PRELIMINARES
Autores: A. Mouly , Ma.L., Ibarra , H.P. Socolovsky , M.P. Barrera , S. E. Jacobo	
[05-045]	SÍNTESIS DE 4H-PIRANOS CON HIDROTALCITA Y SU APLICACIÓN COMO INHIBIDORES DE UREASA
Autores: Eliana Nope , Annie Vargas , Gabriel Sathicq , José Martinez , Pablo Fetsis , Gustavo Romanelli .	
[05-046]	CURVAS DE DISPERSIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS: UNA APLICACIÓN DE MODELOS OPTICOS
Autores: Verónica De Pino, Pablo Torres , Rina Lombardi y Claudia Vera	
[05-047]	FOTOCATÁLISIS EN PELÍCULAS DELGADAS DE TIO2 OBTENIDAS POR DC- MAGNETRON SPUTTERING DEL METAL Y OXIDACIÓN TÉRMICA
Autores: Lucía Cid, Rina Lombardi, Patricio Sorichetti y Claudia Vera	
[05-048]	CATALIZADORES A BASE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADOS SOBRE ESFERAS DE CELULOSA PARA LA ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EN AGUA
Autores: María C. Taleb , Graciela V. Olmos , Alejandra Devard , Laura B. Gutierrez , Mirtha G. Maximino , Fernanda A. Marchesini	
[05-049]	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN ACIDO DICARBOXÍLICO BASADO EN LIMONENO COMO POTENCIAL AGENTE DE CURADO DE BIORESINAS EPOXI.
Autores: Vivina Hanazumi , Cristina Ramírez , Josefa Martucci , Silvana Asmussen , Roxana Ruseckaite .	

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[05-050]	PROCESO DE DEGRADACIÓN DE UN EFLUENTE TEXTIL MEDIANTE Fe^0/H_2O_2: CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO DEL Fe^0
Autores: Pamela B. Ramos , Gastón P. Barreto , Paula Vitale, y Gladys N. Eyller	
[05-051]	DESARROLLO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS ACTIVAS BASADAS EN GELATINA Y PROTEINA ALGAL
Autores: Nadia Stejskal, Josefa F. Martucci, Roxana A. Ruseckaite	
[05-052]	ANÁLISIS DE LA ETAPA OPERACIONAL DE PURIFICACIÓN INVOLUCRADA EN LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL
Autores: Verónica Capdevila, Cristina Gely, Ana M. Pagano	
[05-053]	OPTIMIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE PROCESAMIENTO POR EXTRUSIÓN REACTIVA DE MEZCLAS DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES
Autores: Maury S. Hernández, Tomy J. Gutiérrez, Andrés Torres Nicolini, Claudio J. Perez, Leandro N. Ludueña	
[05-054]	SÍNTESIS SENCILLA DE UN CARBÓN MAGNÉTICO PARA REMOVER ARSÉNICO DE AGUAS
Autores: Amalia Lara Bursztyn Fuentes , Leonel Andrés Long , Luciana Montes, Roberto Carlos Mercader, Pablo Maximiliano Arnal	
[05-055]	CARBONATO DE CALCIO BIOGENICO COMO CATALIZADOR EN REACCIONES MULTICOMPONENTES LIBRES DE SOLVENTE
Autores: Lizbeth Vargas , Sandra Chaparro , Eliana Nope , Gabriel Sathicq , José J. Martínez , Gustavo Romanelli .	
[05-056]	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE QUITOSANO Y PVA: EFECTO DE LA APLICACIÓN DE CICLOS DE CONGELAMIENTO- DESCONGELAMIENTO
Autores: M. Valeria Debandi, Lucie Bouvet, Gisela C. Orona, Celina R. Bernal y Nora J. François	
[05-057]	ÓXIDOS MIXTOS NANOESTRUCTURADOS DE $CUO-NIO/CEO_2-ZRO_2-SC_2O_3$ PARA SU APLICACIÓN COMO ÁNODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE IT-SOFC
Autores: Lucía M. Toscani, Diego G. Lamas , Susana A. Larrondo,	
[05-058]	TAMICES MESOPOROSOS COMO POTENCIALES PORTADORES EN LA TERAPIA DEL CÁNCER
Autores: M.F.Favatela , G.Montiel Schneider , Natalia Cuello , Griselda Eimer , V.L.Lassalle	
[05-059]	ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO BAJO LA FORMA DE HIDRURO METÁLICO DE BAJA PRESIÓN DE EQUILIBRIO EN UN SISTEMA DE ENERGÍA RENOVABLE
Autores: Gustavo Andreasen , Alejandro Bonesi ,Silvina Ramos y Walter Triaca	
[05-060]	ÓXIDOS MIXTOS DE $CE-ZR-SM$ NANOCRISTALINOS COMO MATERIALES DE ÁNODO DE IT-SOFC
Autores: Ma. del Rosario Suarez Anzorena , Diego G. Lamas , Susana A. Larrondo,	
[05-061]	FORMACIÓN DE BIOFILM DE BACILLUS SUBTILIS SUBSP. SPIZZENNI QUESINTETIZA MATERIAL POLIMÉRICO DE RESERVA POLIHIDROXIALCANOATO
Autores: Mirta E. Galelli, Silvia S. Miyazaki	
[05-062]	ESTUDIO CUALITATIVO DEL INCREMENTO DE LA RESISTENCIA DE PELETS COMPUESTOS DE SiO_2-ZRO_2 DESTINADOS A LA REMOCIÓN DE FLUORURO POR INFILTRACIONES SUCESIVAS DEL PRECURSOR DE LA SÍLICE
Autores: Emilio David Gómez Goás , Leonel Andrés Long , Pablo Maximiliano Arnal	

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[05-063]	MEJORA DE LA CALIDAD DE VIDA EN UNA COMUNIDAD WICHI A TRAVES DEL ANÁLISIS DE LA RELACION CONSUMO/ DEMANDA DE AGUA
Autores: Guido Marchese, Susana Boeykens, Néstor Caracciolo, Cristina Vázquez, Luis Fernandez Luco.	
[05-064]	OPTIMIZACIÓN DE LA REMOCIÓN DE NITRATOS DE AGUA POR MEDIO DE LA IMPREGNACIÓN DE CARBÓN VEGETAL CON DISTINTOS PRECURSORES DE ÓXIDOS METÁLICOS
Autores: Leonel A. Long y Pablo M. Arnal	
[05-065]	CATALIZADORES PREPARADOS MEDIANTE EL MÉTODO DEL CITRATO APLICADOS AL REFORMADO SECO DE MEANO
Autores: Nazarena Garcia Radice, Matías Lazzaro Noelia Diaz, Mónica Aubert, Mariana I. Saber, Sylvia Esquenoni, María E. Iriarte.	
[05-066]	ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO SOPORTADO SOBRE NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 ENCAPSULADAS CON SÍLICE COMO CATALIZADOR RECICLABLE PARA LA SÍNTESIS DE LEVULINADO DE BUTILO.
Autores: Angélica M Escobar , José J. Martinez , Jairo A. Cubillos , Luis R. Pizzio , Gustavo P. Romanelli .	
[05-067]	SÍNTESIS DE FUROATOS DE ALQUILO: MEDIDA DE SU ACTIVIDAD ANTIFOULING EN ENSAYOS DE CAMPO.
Autores: Angélica Escobar, Míriam Pérez, Ángel Sathicq, Mónica García, Analia Paola, Gustavo Romanelli, Guillermo Blustein.	



6-Química Medicinal

[06-001]	USO DEL BUTIRATO DE SODIO COMO COADYUVANTE DE LA ACCIÓN RADIOPROTECTORA DE LA AMIFOSTINA
Autores: Martín H. Costantini,, María Montalto , Florencia Formosa Lemoine , Gabriel D. López , María I. Díaz Gómez , José A. Castro , Gerardo D. Castro,	
[06-002]	RHINELLA ARENARUM (ANURA: BUFONIDAE) COMO FUENTE DE INHIBIDORES NATURALES DE LAS ENZIMAS ACETILCOLINESTERASA Y MONOAMINO OXIDASA-B: ROL EN LA ENFERMEDAD DEL ALZHEIMER
Autores: Rietmann, Álvaro José ; Spinelli, Roque ; Aimaretti, Florencia María ; Siano, Álvaro Sebastián	
[06-003]	LA PIEL DE PHYSALAEMUS SANTAFECINUS (ANURA: LEPTODACTYLIDAE) COMO AGENTE ANTI-PROLIFERATIVO CONTRA LEUCEMIA MONOCÍTICA AGUDA HUMANA
Autores: Roque Spinelli, Álvaro Rietmann, Laura A. Barrero Guevara, Carolina Muñoz Camargo, Helena Groot de Restrepo, Javier A. López, Álvaro S. Siano	
[06-004]	DISEÑO Y SÍNTESIS DE OXADIAZIL-AMINOACIL(ARIL)PENICILINAS Y ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD ANTIPROLIFERATIVA
Autores: Cristián M. Camacho, Dora B. Boggian, Ernesto Mata, Yanina Bellizzi; Elizabeth Barrionuevo, Viviana Blank, Leonor Roguin.	
[06-005]	SÍNTESIS Y EVALUACIÓN IN VITRO DE 2-ESTIRILQUINOLINAS SUSTITUIDAS Y ANÁLOGOS DE REDUCCIÓN FRENTE A LEISHMANIA AMAZONENSIS
Autores: Ayelen Luczywo, Ismael Pretto Sauter, Mauro Javier Cortez Veliz, y Silvia Elizabeth Asís.	
[06-006]	ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO OSMÓTICO DE MUESTRAS DE HÍGADO EN PRESENCIA DE SOLUCIONES DE SACAROSA CONFINADAS EN PLACAS DE ALGINATO DE CALCIO. SU APLICACIÓN A LA CICATRIZACIÓN DE HERIDAS
Autores: Ma. Guadalupe Bertoluzzo - Stella Maris Bertoluzzo, - Alicia del Rosario Bertoluzzo - Nicolás Bertoluzzo	
[06-007]	DISEÑO DE NUEVOS ANÁLOGOS DE TRIAZOLILPETIDILPENICILINAS EN LA BÚSQUEDA DE COMPUESTOS CON ACTIVIDAD ANTITUMORAL
Autores: Patricia G. Cornier , Nadia L. Martiren, Ernesto G. Mata, Elizabeth Barrionuevo, Yanina Bellizzi, Viviana Blank, Leonor Roguin	
[06-008]	POTENCIAL TERAPÉUTICO DE EXTRACTOS DE ANFIBIOS DEL LITORAL ARGENTINO: OPTIMIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD INHIBITORIA FRENTE A LA ENZIMA MAO B
Autores: Aimaretti, Florencia María; Spinelli, Roque; Húmpola, María Verónica; Siano, Álvaro Sebastián	
[06-009]	REPOSICIONAMIENTO DE BLANCOS MOLECULARES COMO ESTRATEGIA PARA LA BÚSQUEDA DE NUEVOS AGENTES TERAPÉUTICOS CONTRA LA TOXOPLASMOSIS
Autores: Lucas N. Alberca , Roque C. Dietrich , Franco N. Caram , Agustina Ganuza , Luciana Gavernet , María M. Corvi , Alan Talevi	
[06-010]	APRENDIZAJE POR ENSAMBLADO APLICADO A LA BÚSQUEDA DE NUEVOS INHIBIDORES DE CRUZIPAINA
Autores: Juan Ignacio Alice, Luciana Piqué, Valentina Hansen, Alan Talevi, Carolina Bellera	

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[06-011]	NOVELES AMIDAS Y HETEROCICLOS CON ACTIVIDAD ANTICONVULSIVA.
Autores: Laureano L. Sabatier, Pablo H. Palestro, Andrea V. Enrique, Valentina Pastore, Pedro Martín, Luciana Gavernet.	
[06-012]	INHIBIDORES PEPTÍDICOS DE ACETILCOLINESTERASA: MEJORAMIENTO DE LA ACTIVIDAD INHIBITORIA MEDIANTE DISEÑO RACIONAL
Autores: Sanchis, Iván ; Spinelli, Roque ; Aimaretti, Florencia María ; Siano, Álvaro Sebastián	
[06-013]	DISEÑO DE NUEVOS INHIBIDORES ESTEROIDALES DE ACETILCOLINESTERASA: DONEPEZILLO, UNA MUSA MOLECULAR
Autores: Dante N. Stratico , Pau Arroyo Mañez y Victoria Richmond	
[06-014]	NUEVO PARÁMETRO EN EL ANÁLISIS COMPUTACIONAL CUANTITATIVO DE INHIBICIÓN DE ACETILCOLINESTERASA
Autores: Bruno Falcone , Victoria Richmond y Pau Arroyo Mañez	
[06-015]	SÍNTESIS DE PROPARGILAMINAS MEDIANTE REACCIONES MULTICOMPONENTES Y EVALUACIÓN BIOLÓGICA COMO POTENCIALES AGENTES ANTITUMORALES
Autores: Maitena Martinez-Amezaga, Rocío Giordano, Denis N. Prada Gori, Carina M. L. Delpiccolo, O. Graciela Scharovsky, Viviana R. Rozados, María J. Rico, y Ernesto G. Mata.	
[06-016]	DISEÑO, SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE DAG-LACTONAS COMO ACTIVANTES SELECTIVOS DE PROTEÍNAS RELEVANTES EN CÁNCER Y OTRAS ENFERMEDADES DE ALTO IMPACTO
Autores: Ana Bellomo, Eleonora Elhalem, Antonella Scravaglieri, Lucía Gandolfi Donadío y María Julieta Comin	



7-Química Biológica

[07-001]	EVALUACIÓN BIOLÓGICA DE LOS EXTRACTOS DE EUPODIUM PITTIERI: UN HELECHO EMPLEADO EN COLOMBIA PARA EL CRECIMIENTO DEL VELLO FACIAL
Autores: Castañeda-Gómez, Jhon F ; Morales, L. Aldemar ; Valderrama, C. Yilber. A	
[07-002]	EVALUACIÓN DEL POTENCIAL LARVICIDA DE LA RESINA DE HYMENAEA COURBARIL L. (ALGARROBO)
Autores: Anaya-Gil Jorge , Ramírez Leidy , Blanco Jihan , Bermúdez-Tobón Adriana y Gaitán-Ibarra Ricardo	
[07-003]	SÍNTESIS, EVALUACIÓN, QSAR ANTITUBERCULOSIS Y CRIBADO MOLECULAR DE COMPUESTOS DERIVADOS DEL ÁCIDO HIDROXICINÁMICO.
Autores: Pierine España Puccini, Daniel Insuasty Delgado, Edgar Márquez Brazón	
[07-004]	LA CADENA PEPTÍDICA DE LA HORMONA OREXIGÉNICA GHRELINA ES HIDROLIZADA EN PLASMA
Autores: Daniela Lufrano , Antonela Fittipaldi , Daniel Castrogiovanni , Pablo N. De Francesco , Sebastián Trejo , Mario Perelló	
[07-005]	FRACCIONAMIENTO DEL EXTRACTO DE CUERPO ENTERO DE CUCARACHA (PERIPLANETA AMERICANA)
Autores: Stella M. Battista, Santiago M. Rodríguez, Ángel Alonso, Alicia B. Pomilio	



8-Biotecnología en Química

[08-001]	PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO EMPLEANDO DESECHOS DE FRUTAS Y VERDURAS TRATADOS TÉRMICAMENTE.
Autores: María J. Pascualone , Marcos B. Gómez Costa , Pablo R. Dalmasoa	
[08-002]	CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE PURINES DE CERDO CON MACRÓFITAS ACUÁTICAS DE LA CUENCA NEUQUINA Y RESIDUOS ORGÀNICOS DERIVADOS DE LA AGROINDUSTRIA PATAGÒNICA
Autores: Marcos Astorga , Marcela Gatti y Alberto Camacho	
[08-003]	BIORREMEDIACION DE EFLUENTES CONTAMINADOS CON METALES PESADOS APLICANDO EL HONGO BASIDIOMICETO PLEUROTUS SAJOR-CAJU
Autores: Gabriela Ohanian, María Susana Bernasconi, Cristian García, María Agustina Esteban	
[09-001]	EVALUACIÓN DEL PROCESO ENSEÑANZA-APERNDIZAJE EN UNA CÁTEDRA DE BIOQUÍMICA DESDE LA PERSPECTIVA DEL ALUMNO
Autores: Graciela Mabel Ponce, Jorge Alberto Garcia, María Alejandra Rodríguez, Evelyn Elizabeth Hermann y Andrés Orlando Quezada	

9-Química Clínica

[09-002]	URIDINA-DIFOSFATO-GLUCOSA (UDP-G) ACTIVA EL ESTALLIDORESPIRATORIO Y EL ESTRÉS OXIDATIVO EN LEUCOCITOS PMN NEUTROFILOS
Autores: Regueiro Marcelo, Acosta Juan Manuel, Lazarowski Alberto, Repetto Marisa, Merelli Amalia.	
[09-003]	SEPARACIÓN Y ANTIGENICIDAD DE LAS DISTINTAS FRACCIONESGLICOPROTEICAS DEL EXTRACTO DE TRIATOMA INFESTANS (VINCHUCA)
Autores: Stella M. Battista, Santiago M. Rodríguez, Ángel Alonso, Alicia B. Pomilio	
[09-004]	TRANSMETILACIONES ABERRANTES EN DIFERENTES PATOLOGÍAS DE PACIENTES PSIQUIÁTRICOS
Autores: Jorge Ciprian-Ollivier , Arturo Alberto Vitale , Alicia B. Pomilio	



10-Química Ambiental, Seguridad e Higiene

[10-001]	" EVALUACIÓN DE LA CALIDAD AMBIENTAL DEL AGUA E IMPACTOS EN LOS ECOSISTEMAS DEL MANGLAR DE COJIMÍES- ECUADOR MEDIANTE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS."
Autores: Villareal de la Torre, Espinoza Lucas Angie, Torres Delgado Kendra, Chafla Cantos Andrea, Alvia Lucas José	
[10-002]	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE MUESTRAS DE AGUA DE LA ZONA DE MINAS CAPILLITAS, ANDALGALÁ, CATAMARCA Y SU IMPACTO EN LA CONTAMINACIÓN
Autores: M. Gabriela Muruaga , M. Laura Muruaga , Cristian A. Sleiman	
[10-003]	VARIABILIDAD ESPACIAL DE LOS NUTRIENTES INORGÁNICOS DEL ARROYO AGUA BLANCA, ACAILÂNDIA, MARANHÃO, BRASIL
Autores: José D. S. Figueredo ; Marcia M. Silva ; Jhonatam de O. Carvalho ; Clayane C. Santos .	
[10-004]	INCIDENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES DEL CARBÓN ACTIVADO DESARROLLADO A PARTIR DE CÁSCARA DE NUEZ EN SU CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CR(VI)
Autores: J. Pellegrini , J.P. de Celis , J. Apesteguy	
[10-005]	CONTAMINACION ATMOSFERICA DEBIDO A FUENTES MOVILES EN LA CIUDAD DE BAHIA BLANCA. PERCEPCION DEL BAHIENSE
Autores: Yamila S. Grassi, Nélide B. Brignole, Mónica F. Díaz,	
[10-006]	ESTUDIOS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE ARSENIATO SOBRE ESFERAS DE QUITOSANO Y MAGNETITA
Autores: Julián Bultri; Silvia García; Juan Carlos González; Sebastián Bellú.	
[10-007]	OPTIMIZACIÓN Y ESTUDIOS CINÉTICOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE SOBRE ESFERAS DE QUITOSANO, PECTINA Y MAGNETITA
Autores: Mariano Andrés Zurita; Silvia García; Sebastián Bellú.	
[10-008]	ESTUDIO DE LA CALIDAD DEL AGUA DE UNA LAGUNA PERIURBANA, CASO DE ESTUDIO: LAGUNA LOS PATOS, ENSENADA PCIA. BUENOS AIRES
Autores: María Lucila Elordi , , Oswaldo Aranda , Lucrecia Orofino , Marcela Dámbrosio, Leonardo Cano , Bárbara Buffone Schab , Jorge Esteban Colman Lerner	
[10-009]	NITRIFICACIÓN HETERÓTROFA EN REACTOR BIOLÓGICO SECUENCIAL GRANULAR AERÓBICO UTILIZANDO UN EFLUENTE SINTÉTICO LÁCTEO
Autores: Bucci. P , Coppotelli. B , Starevich.V , Morelli. I , Caravelli. A , Zaritzky. N,	
[10-010]	FOTODEGRADACIÓN DE GASOIL EN AGUA DE MAR
Autores: Adriana L. Mangani, Rosmari M. López, Fabio Balverdi de Abreu, Nelson S. Campos, María I. Gutiérrez	
[10-011]	" VALORACIÓN QUIMIOMÉTRICA DE LA CALIDAD AMBIENTAL DEL AGUA Y EVALUACIÓN DE LA ACIDIFICACIÓN DEL MANGLAR DE COJIMÍES-ECUADOR"
Autores: Villareal de la T. D -, Cañarte Pin. J , Carrillo Freire D , Bravo Delgado. L , Pincay Samaniego. I	

XXXII Congreso Argentino de Química

Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[10-012]	ANÁLISIS DE MICROELEMENTOS METÁLICOS DISPONIBLES EN DIVERSOS SUELOS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES
Autores: María del Pilar Moralejo	
[10-013]	DETERMINACIÓN EN CONJUNTO DE NUEVE ANIONES EN DIFERENTES TIPOS DE AGUAS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA IÓNICA
Autores: María Silvina Villemur, Juan Pablo Figueroa, Analía Susana Leis	
[10-014]	GESTIÓN DE RESIDUOS EN UN LABORATORIO DE QUÍMICA
Autores: Analía Susana Leis, María Silvina Villemur	
[10-015]	VARIACIÓN ESTACIONAL DE LA HIDROQUÍMICA SUPERFICIAL EN UNA CUENCA PERIURBANA
Autores: María Isabel Delgado, , María Elicia Mac Donagh , María Adela Casco , Eleonora Carol	
[10-016]	DEGRADACIÓN ATMOSFERICA DE DIETIL CARBONATO: CINÉTICA Y PRODUCTOS DE FOTO-OXIDACIÓN
Autores: Guido Noé Rimondino, Fabio Ernesto Malanca	
[10-017]	ESTUDIO COMPARATIVO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS PARA EL ABATIMIENTO DE COLORANTES TEXTILES
Autores: Elizabeth G. De Seta; Jorge M. Meichtry ; Lucila Ayelen Angulo; Ariel M. Golubickas ; Pablo C. Sánchez ; Guido Di Fraia; Bettina L. Marchisio ; Analía V. Russo ; Luis Lan; Anabella Ferrari; Micaela Vullo	
[10-018]	DIAGNOSTICO DE LA DISPOSICIÓN DE MEDICAMENTOS VENCIDOS O POR VENCER EN COMODORO RIVADAVIA CHUBUT. PRIMER INFORME
Autores: Claudia Lázaro , Carlos Catalá , Marisa Fernández , Graciela Portalau , Mariana Naspi , Natalia Perez , Sandra Alcalde , Susana Riso , Mónica R. Casarosa	
[10-019]	APORTES A LA IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS SUPERFICIALES ASOCIADAS A PRODUCCIONES HORTÍCOLAS
Autores: María Isabel Delgado , Sergio Mijailovsky , Marta Patricia Juárez	
[10-020]	ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN ESTACIONAL DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN LA CUENCA DEL RÍO JÁCHAL, SAN JUAN
Autores: Deidamia Paredes , Fabricio García , Sebastián Carrera , María C. González M.	
[10-021]	REMOCIÓN DE AS DE AGUAS SINTÉTICAS Y REALES EMPLEANDO COAGULACIÓN QUÍMICA Y ELECTROCOAGULACIÓN
Autores: Elizabeth G. De Seta ,; Jorge M. Meichtry ; Ayelen Angulo ; Bettina Marchisio ; Luis E.Lan ; Ayelen García,; Fernando Reina ; César J. Espinosa,; Facundo Stanicio ; Micaela Belmonte ; Alvaro Delfino ; Esteban Domingo	
[10-022]	EFFECTOS DE LA VARIACION DE TEMPERATURA SOBRE LOS PROCESOS DE ADSORCION
Autores: Bárbara Ciámpoli, Ana Paola Valencia, Andrea Saralegui, Susana Boeykens, Cristina Vázquez, Natalia Piol.	
[10-023]	REMOCION DE ARSENICO Y NIQUEL EMPLEANDO MACROFITAS
Autores: Gabriela Montañó Heredia, Cristina Vázquez, Natalia Piol.	

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[10-024]	PRESENCIA DEL HERBICIDA GLIFOSATO EN DIFERENTES LOCALIDADES DE LA PROVINCIA DE CHACO
Autores: Micaela Cruz , Florencia Mallou , María Paz González , Y. El Kassisse , Ángeles I. Rodríguez , Sergio Hanela , Igor Moundiroff , Pablo E. Rosi , María Alcira Trinelli ,	
[10-025]	TRANSFORMACIÓN DEL β-SITOSTEROL PARA SU USO COMO TENSIOACTIVO EN FORMULACIONES DE AGROQUÍMICOS
Autores: Carlos Ojeda, Diego Grassi, Romina Pessagno, Alicia Fernández Cirelli	
[10-026]	"EVALUACIÓN FISICOQUÍMICA DE LA ACIDIFICACIÓN Y CALIDAD DEL AGUA MEDIANTE VARIABLES AMBIENTALES E IMPACTOS EN LA ICTIOFAUNA DEL MANGLAR DE COJIMIES."
Autores: Jennifer Castro-Delgado , Camila Díaz Mora, David Jesús-Villareal de la Torre	



11-Ciencia y Tecnología de Alimentos

[11-001]	EFEECTO DEL TIPO DE ÁCIDO EN LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS SOLUBLES DE β-LACTOGLOBULINA Y CARBOXIMETILCELULOSA
Autores: Masci, Eliana; Loria, Karina; Alfano, Ezequiel; Martínez, María Julia, Pérez; Oscar E. y Farías, María Edith	
[11-002]	QUESO DE PASTA BLANDA CON ÁCIDO FÓLICO ENCAPSULADO
Autores: Lisette Pot , Patricia Andrea Della Rocca	
[11-003]	MODELADO DE LA CINÉTICA DE SECADO DE BERENJENA CON Y SIN PRETRATAMIENTO POR DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA
Autores: VANESA ESTEFANIA ZERPA, LUIS ALBERTO ROCHE , PATRICIA ANDREA DELLA ROCCA , RODOLFO MASCHERONI	
[11-004]	EVALUACIÓN DEL PH Y ACIDEZ DE PIMENTAS CAPSICUM SPP. EN CONSERVA PRODUCIDA Y COMERCIALIZADA EN BRASIL
Autores: Maiqui IZIDORO ; Graciele D. D. SOARES ; Polyana de F CARDOSO ; Talita A. T. CANDIDO ; Lais G. Casaloti; Tais C. F. de T. SARTORI	
[11-005]	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y TECNOLÓGICA DE LA HARINA DE CASCA DE PASSIFLORA EDULIS
Autores: Lais G. CASALOTI ; Maiqui IZIDORO; Gabriella R. de M. FLORES; Tais C. F. de T. SARTORI	
[11-006]	EXTRACCIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDO DE PECTINA A PARTIR DE RESIDUOS DE ZANAHORIA: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y REOLÓGICA
Autores: A. Idrovo Encalada, , L. Gerschenson, E. Fissore, A.M. Rojas,,	
[11-007]	ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE ACIDOS GRASOS TRANS EN PROCESOS DE FRITURA DEL PLATANO (MUSA PARADISIACA) EN SUS DIFERENTES FORMAS DE CONSUMO EN EL ECUADOR
Autores: Gómez Gabriela, Guerrero Xavier, Andrés Pérez-González, Piercosimo Tripaldi, Cristian Rojas Villa	
[11-008]	ENSAYOS EXPERIMENTALES DE DESHIDRATACIÓN DE FRUTAS APLICANDO TECNOLOGIAS DE LIOFILIZACION Y SECADO BAJO VACÍO
Autores: L. A. Toselli, R. A. Beltrán, M. Mercatante, M. V. Monesterolo.	
[11-009]	OBTENCION EXPERIMENTAL DE BIOETANOL POR APLICACIÓN DE TECNOLOGIA DE COCCION FRIA CON ALTA CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS.
Autores: L. A. Toselli , R. A. Beltrán , A. Gallardo, D. M. Bosco , M. V. Monesterolo .	
[11-010]	REDUCCIÓN DE REPROCESO EN LÍNEA DE PRODUCCIÓN CONTINUA DE CAMELOS DUROS SIN AZÚCAR
Autores: Cipriani, María Gisela	
[11-011]	INTERACCIÓN ENTRE LA ESCUELA Y LA UNIVERSIDAD EN EL APRENDIZAJE DE LA QUÍMICA COMO EXPERIENCIA EN LA ARTICULACIÓN DE CONTENIDOS
Autores: Hilda Fabiana Rousserie, Hugo Rodolfo Cives, Evangelina, Alejandro	
[11-012]	OBTENCIÓN DE EXTRACTOS FENÓLICOS A PARTIR DE ALPISTE PARA CONSUMO HUMANO
Autores: Ximena Durruty, Isabel Riccobene , Susana Nolasco, Marcela Rodríguez,	

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[11-013]	COMPUESTOS BIOACTIVOS DE LA CÁSCARA DE GIRASOL: FENÓLICOS LIBRES Y LIGADOS
Autores: Ximena Durruty, Natalia Laburdiba , Susana Nolasco, Marcela Rodríguez,	
[11-014]	OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNA BEBIDA VEGETAL A BASE DE ARROZ INTEGRAL
Autores: Díaz, E., Emili, Y., Quiñonez, M., Basilio Fabris, N., Cardone, E., Bruno, F., Burgio, A. y Padin E.	
[11-015]	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE PECTINA DE UVA RED GLOBE
Autores: Mariana LABORDE, Julia TASCA, Gastón BARRETO, Ana PAGANO	
[11-016]	MICROENCAPSULACIÓN DE OLEORRESINA DE PIMENTÓN DULCE CON GOMA BREA: CARACTERIZACIÓN Y EFICIENCIA DE ENCAPSULACIÓN
Autores: Garzón Silvana, Wierna Victoria , Molina José , Davies Lilian , Bonini Norberto	
[11-017]	PROPUESTA PARA INCENTIVAR EL CULTIVO DE YACON EN LA PRE-PUNACATAMARQUEÑA
Autores: Luna Gloria, Martínez Susana.	



12-Educación en Química

[12-001]	HISTORIA DE LA QUÍMICA: A 150 AÑOS DEL SISTEMA PERIÓDICO DE DMITRI IVÁNOVICH MENDELEEV
Autores: Galarza, Ofelia Dora; Lema, Elvira Leonor; Guevara, Albano Martín.	
[12-002]	ENSEÑANZA DE QUÍMICA AMBIENTAL EN EDUCACIÓN SECUNDARIA.
Autores: Marcio Amorim, Jennifer Yuki, Camila Centurion, Martín Pégola	
[12-003]	UN POCO DE HISTORIA: EL ORIGEN Y DESCUBRIMIENTO DE LA RADIOACTIVIDAD NATURAL
Autores: Galarza, Ofelia Dora; Lema, Elvira Leonor; Lazarte, Silvia Vanesa.	
[12-004]	MATERIALES DE LABORATORIO: TALLER ENTRE PARES COMO ESTRATEGIA DIDÁCTICA
Autores: Iris Dias , Sonia Maggio , Miriam Fraile	
[12-005]	LA CARGA TEÓRICA DE LAS PREGUNTAS EN LA ENSEÑANZA DE QUÍMICA ORGÁNICA II
Autores: Viviana Wright, Alejandro Cavassa, Camila Di Genaro, César Micheli	
[12-006]	APRENDER QUÍMICA MEDIANTE INDAGACIÓN: EL MODELO DE 3 FASES.
Autores: Elena Charro	
[12-007]	ESTRATEGIA LÚDICA DE ENSEÑANZA BASADO EN CONTENIDO HTML5 PARA EL APRENDIZAJE DE LAS PARTES Y FUNCIONAMIENTO DE LOS ELECTRODOS
Autores: Alvarez Echazú, MI ; Olivetti CE ; Antezana, P ;Galdopórpura , JM; Tuttolomondo, MV ; Alvarez, GS ; Mebert, AM ; Foglia, ML ; Desimone, MF	
[12-008]	POSIBLES CAUSAS DEL RENDIMIENTO DE ALUMNOS QUE CURSAN LAS ASIGNATURAS QUÍMICA DE LA CARRERA INGENIERIA ELECTRONICA Y QUIMICA I DE BIOINGENIERIA
Autores: Daniel José Gomez, Cristina Laplagne, Cristina Díaz	
[12-009]	PERCEPCIONES Y EXPECTATIVAS DE LOS ALUMNOS INGRESANTES DE LAS CARRERAS DE LA FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN EN RELACIÓN A LA ASIGNATURA QUÍMICA
Autores: M. Gabriela Muruaga , M. Laura Muruaga	
[12-010]	ANÁLISIS DE FENÓMENOS FÍSICOS Y QUÍMICOS A PARTIR DE ALIMENTOS DESTACANDO EL USO DEL LABORATORIO Y LAS TECNOLOGÍAS EMERGENTES EN UN CURSO PREUNIVERSITARIO DE QUÍMICA
Autores: Horacio José Martínez; Jéssica Noemí López; Andrea Beatriz Gallo; Celia Williman; María Evangelina González Alejandro; Ivana Alberini; Hugo Rodolfo Cives; Fabricio Hernán Raviol.	
[12-011]	LABORATORIO DE QUÍMICA PARA INGENIERÍA AGRONÓMICA. DESAFÍO Y PROPUESTA.
Autores: Alejandra Goyeneche, Lydia Galagovsky	
[12-012]	EL USO DEL TELÉFONO CELULAR EN LAS CLASES EXPERIMENTALES. EXPERIENCIA INNOVADORA EN EL ÁMBITO UNIVERSITARIO
Autores: Sandra A. Hernández y Sonia A. Farenzena	

XXXII Congreso Argentino de Química

Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[12-013]	ESTEREOTIPOS DE ARGUMENTOS SOBRE ALIMENTACIÓN: LA QUÍMICA AUSENTE
Autores: Valeria Edelsztein y Lydia Galagovsky	
[12-014]	ENFOQUE SUSTENTABLE PARA CURSO INICIAL DE QUÍMICA GENERAL
Autores: Flamini, L., Pellegrini, J., Maltese. A	
[12-015]	LEARNING BY DOING EN EL MUNDO DIGITAL APLICADO A LA BIOQUÍMICA Y BIOQUÍMICA CLÍNICA EN MEDICINA.
Autores: Sara Paradells Navarro Isabel Aleixandre Górriz, Gonzalo Olalla-La Torre Peregrin, Jose García Martí, Lidia Ibáñez Torres, Rosa López Pedrajas, Isabel Almodóvar Fernández, Eugenia Moreno Collado, Borja Muriach Saurí	
[12-016]	VISUALIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CONFORMACIONES MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE RMN
Autores: Leticia Lafuente, Cintia C. Santiago, Omar E. Guaymás, Agustín Ponzinibbio	
[12-017]	¿CÓMO SE PRESENTA LA FOSFORILACIÓN OXIDATIVA EN LIBROS DE TEXTO? ANÁLISIS DESDE LA HISTORIA DEL CONCEPTO.
Autores: Natalia Ospina Quintero y Lydia Galagovsky	
[12-018]	LOS RECURSOS TECNOLÓGICOS Y LA ENSEÑANZA DE DISOLUCIONES. UNA EXPERIENCIA EN LA ESCUELA SECUNDARIA
Autores: Nora Raquel Nappa, Susana Beatriz Pandiella, Leticia Beatriz Diaz	
[12-019]	“ATRAPADOS COMO GRUPO, LIBERADOS COMO EQUIPO”. EL USO DE “ESCAPE ROOM” COMO ESTRATEGIA DOCENTE ALTERNATIVA EN CIENCIAS DE LA SALUD.
Autores: Isabel Aleixandre Górriz Sara Paradells Navarro, Jose García Martí, Gonzalo Olalla-La Torre Peregrín, Lidia Ibáñez Torres, Rosa López Pedrajas, Isabel Almodóvar Fernández, Eugenia Moreno Collado, Borja Muriach Saurí	
[12-020]	RESPIRACIÓN CELULAR: POSIBLE ORIGEN DE IDEAS ERRÓNEAS DE ESTUDIANTES DEBIDO A CÓDIGOS DE LENGUAJES QUÍMICOS UTILIZADOS EN LA COMPARACIÓN CON LA COMBUSTIÓN QUÍMICA
Autores: Martín Pérgola y Lydia Galagovsky	
[12-021]	DISEÑO DE UNA INSTANCIA EMPÍRICA SOBRE SOLUCIONES Y ESTUDIO DE SU COMPORTAMIENTO DESTINADA AL SEXTO AÑO DE LA ESCUELA SECUNDARIA
Autores: Horacio José Martínez; Nora Isabel Orcellet; Luz Marina Zapata; Carlos Humberto Gatto; Celina Bratovich.	
[12-022]	ARTICULACION MEDIA/SUPERIOR EN UNPSJB- EXPERIENCIA EXPOQUÍMICA
Autores: Andrea Ciriaco , Marcelo Castillo	
[12-023]	DISEÑO DE FÁRMACOS: TRABAJO PRÁCTICO INTEGRADOR EMPLEANDO HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES
Autores: Patricia Cornier, Luciana Méndez	
[12-024]	PROCESOS DE APRENDIZAJE DE ESTUDIANTES DE CARRERAS RELACIONADAS A LA QUÍMICA
Autores: Miriam Gladys Acuña, Griselda Marilú Marchak, Gladis Edith Medina y Alicia Jeannette Baumann	
[12-025]	ILUSTRACIONES Y EJERCICIOS EN LIBROS DE TEXTO UNIVERSITARIOS REFERIDOS A ELECTROQUÍMICA
Autores: Sandra Vazquez, Nora Nappa	

XXXII Congreso Argentino de Química

Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[12-026]	INTEGRACIÓN DE CONOCIMIENTOS BÁSICOS DE QUÍMICA ORGÁNICA. UTILIZACIÓN DE NUEVAS HERRAMIENTAS DIDÁCTICAS
Autores: María Daniela Rodríguez, Miriam Gladys Acuña, Teresa Genara Espinosa	
[12-027]	SÍNTESIS Y ANÁLISIS DE PLÁSTICOS BIODEGRADABLES DESDE LA MIRADA DE LA QUÍMICA VERDE
Autores: Sandra A. Hernández, María Paula Peláez	
[12-028]	UNA MIRADA SOBRE LOS CONTENIDOS BÁSICOS DE QUÍMICA
Autores: Andrea Ciriaco , Norma Vergara, Luz Arancibia	
[12-029]	PROFESORADO DE EDUCACIÓN AGRARIA DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES:PERFIL PROFESIONAL
Autores: Damian Lampert y Silvia Porro	
[12-030]	EL PH Y SU INCIDENCIA EN EL CUIDADO DEL CABELLO: UNA TEMÁTICA DE INTERÉS PARA EL APRENDIZAJE DE LA QUÍMICA
Autores: María Alejandra Carrizo , Marta Barutti , Mariana Giménez , Inés Cayo , Silvina Peloc	
[12-031]	INICIACIÓN EN LA COMUNICACIÓN CIENTÍFICA: REDACCIÓN DE INFORMES DE LABORATORIO
Autores: María del Pilar Moralejo, Gustavo F. Silbestri, Mariana A. Vega e Ignacio López Corral	
[12-032]	ABORDAJE EXPERIMENTAL DE UNA TEMÁTICA DE INTERÉS: PRESENCIA DE CALCIO Y MAGNESIO EN HOJAS DE COCA
Autores: Luciana Britos , Marcelo Jurado , Rodrigo Rodríguez , Alejandro Wierna , Violeta Torres , María Alejandra Carrizo , Ramón Farfán	
[12-033]	EVALUACIÓN DE LA COMPETENCIA CIENTÍFICA MEDIANTE UNA SECUENCIA DIDÁCTICA EN EL CONTEXTO DE UNA CONTROVERSIA: LA MINERÍA.
Autores: L. M. Eisenack, J. M. Raffaelli, M. C. Tiburzi	
[12-034]	ELABORACIÓN DE SLIME: UN TALLER EXPERIMENTAL PARA INTEGRAR CONOCIMIENTOS DE QUÍMICA EN EDUCACIÓN SECUNDARIA
Autores: Ma. Alejandra Carrizo , Marta E. Barutti , Valeria Renfijes , Andrea Salba Chilo , Analía Quispe	
[12-035]	EL VÍDEO COMO RECURSO PARA EL APRENDIZAJE DE LA CIENCIAS Y LA ARTICULACIÓN INTERNIVELES
Autores: Marcelo Gómez, Nancy Edith Saldis , Carina María Colasanto, Claudia Carreño	
[12-036]	ACTIVIDADES DE DIVULGACIÓN TECNOLÓGICA
Autores: Dana Yanes Quinatana , Victoria Colombo , Victoria Gutierrez, Agustin Mariscal, Jonathan Simonceush , M. Alicia Volpe y Alejandra Diez .	
[12-037]	LA IMPORTANCIA DEL TRABAJO GRUPAL COMO METODOLOGÍA PEDAGÓGICA PARA FAVORECER LA ALFABETIZACIÓN CIENTÍFICA DE ALUMNOS DE QUÍMICA
Autores: Carlos Avalis, José Maximiliano Schiappa Pietra, Domingo Liprandi y Carlos Cordoba	
[12-038]	CONSTRUYENDO EL CONCEPTO DE "REACCIÓN QUÍMICA"
Autores: Jesús A. Vila y Fabio E. Malanca	

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[12-039]	“APLICACIÓN MÓVIL QUIMIXLAB”. IMPLEMENTACIÓN DE LA GAMIFICACIÓN EN EL PROCESO DE ENSEÑANZA APRENDIZAJE EN QUÍMICA
Autores: Prof. Gabriel Alejo, Ing. Iván Juan Castro, Ing. Fernando Martín Carrizo, Ing. Enrique Ismael Flores, A.P.U. Roberto Pablo Gudiño	
[12-040]	RECREANDO EL TALLER DE QUÍMICA A TRAVÉS DE AMBIENTES MEDIADOS TECNOLÓGICAMENTE
Autores: Cura, Sandra Zoraida; Ferreyra, Maria Teresa; Muñoz, Miguel; Ramborger, Marisa	
[12-041]	EVALUACIÓN TAXONÓMICA DE ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS PARA LA FORMACIÓN DE COMPETENCIAS EN ESTUDIANTES DE INGENIERÍA
Autores: Mauren Fuentes Mora, Vanina Mazzieri, Carlos A. Avalis, Nicolás Carrara, Agustina Grimaldi, José Maximiliano Schiappa Pietra.	
[12-042]	DETERMINAR LOS CANALES DE PERCEPCIÓN DE LOS ESTUDIANTES: OPORTUNIDAD PARA ADECUAR LAS PRÁCTICAS DE ENSEÑANZA
Autores: Gladis Edith Medina , Miriam Gladys Acuña , Maria Clara Acuña	
[12-043]	DESPERTAR VOCACIONES CIENTÍFICAS DESDE LAS PROBLEMÁTICAS AMBIENTALES: ESTUDIO DE CASO EN UNA ESCUELA MEDIA RURAL
Autores: Porcel de Peralta, Mauro ; Simoniello, M. Fernanda y Odetti, Héctor	
[12-044]	UTILIZACIÓN DE REDES SOCIALES PARA FAVORECER EL APRENDIZAJE COLABORATIVO EN QUÍMICA ORGÁNICA II. ANÁLISIS DE IMPLEMENTACIÓN Y VALORACIÓN DOCENTE
Autores: Sofía Prieto, Guido Oppezzo, Sabrina Suchecki, María S. Shmidt	
[12-045]	SÍNTESIS DE PROPRANOLOL: PRÁCTICA DE LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA PARA ESTUDIANTES DE GRADO DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA
Autores: Jimena E. Díaz, Nadia Gruber, Juan Á. Bisceglia, María C. Mollo, Mariana L. Cambiaso, Liliana R. Orelli	
[12-046]	SÍNTESIS DE FLAVONOIDES: 4'-METOXIFLAVONA PRÁCTICA DE LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA PARA ESTUDIANTES DE GRADO DE FARMACIA, BIOQUÍMICA Y CARRERAS AFINES
Autores: Nadia Gruber, Jimena E. Díaz, Juan Á. Bisceglia, María C. Mollo, Natalia B. Kilimciler, Liliana R. Orelli	
[12-047]	HERRAMIENTA DEL APRENDIZAJE SIGNIFICATIVO EN QUÍMICA ANALÍTICA Y SU ARTICULACIÓN CON EL NIVEL MEDIO. DESPERTANDO EMOCIONES.
Autores: Cienfuegos, C .; Zambon, Alfio ; Mansilla, K .	
[12-048]	OBSTÁCULOS EPISTEMOLÓGICOS EN QUÍMICA ANALÍTICA, EL CASO DE LAS CURVAS DE VALORACIÓN DE ÁCIDOS Y BASES
Autores: Cienfuegos, C .; Zambon, Alfio ; Mansilla, K	
[12-049]	VISIONES SOBRE LA TABLA PERIÓDICA DE PROFESORES UNIVERSITARIOS
Autores: Rodolfo Vergne y Augusto Roggiero	
[12-050]	EFFECTO DE LAS PERTURBACIONES A UN SISTEMA EN EQUILIBRIO – ANÁLISIS DEL USO DE UN EVEA PARA SU COMPRENSIÓN
Autores: Liliana de Borbón, Analía Pecchia, Patricia Grimalt, Laura Carbone y Laura Cánovas	

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[12-051]	UN MODELO DE INTERACCIONES A PRIMEROS VECINOS PARA EL ESTUDIO DE SOLUCIONES REALES
Autores: Leonardo Robledo Candia, Martín Lavecchia, Mariano H. Fonticelli	
[12-052]	EL TRABAJO INTEGRADOR COMO ESTRATEGIA DIDÁCTICA EN QUIMIOMETRÍA
Autores: Norma Tombesi y Mariano Garrido	
[12-053]	ANÁLISIS DE LOS INSTRUMENTOS DE EVALUACION DE QUIMICA ANALITICA INSTRUMENTAL
Autores: Tuttolomondo, María V; Alvarez, Gisela S; Iglesias, Silvia L; Foglia, María L; Mebert, Andrea M; Catalano, Paolo N; Santo Orihuela, Pablo; Antezana, Pablo E; Olivetti, Christian; Galdopórpura, Juan M; Alvarez Echazu, María I; Desimone, Martín F	
[12-054]	ERRORES CONCEPTUALES Y OBSTÁCULOS EN EL APRENDIZAJE DE LA ISOMERÍA ESPACIAL DE COMPUESTOS CÍCLICOS EN UN CURSO UNIVERSITARIO DE QUÍMICA ORGÁNICA
Autores: Lucas Andrés Dettorre, Esteban Darío Gudiño, María Belén Sabaini y Ana Laura Valino.	
[12-055]	“EL DESAFÍO DE ENSEÑAR Y APRENDER QUÍMICA JUNTOS, PERO NO TANTO...”
Autores: Cura, Sandra Zoraida; Galeano, María Fernanda , Palermo, Pedro Vicente ; Milanta, Gisela	
[12-056]	LEER Y ESCRIBIR PARA APRENDER QUÍMICA
Autores: Laura Dalerba, Teresa Quintero, Silvina Brandana, Marcela Altamirano y Sandra Miskoski.	
[12-057]	INSTALACIÓN DE COMPOSTAJE DE RESIDUOS VEGETALES DEL PREPARO DE LOS ALMUERZOS EN ESCUELAS DE EDUCACIÓN BÁSICA DE LA CIUDAD DE ARROIO GRANDE_RS_BRASIL.
Autores: Éder Coutinho, Alessandra Albuquerque Vilela	
[12-058]	DISEÑO DE UNA PRÁCTICA DE LABORATORIO PARA LA ENSEÑANZA DESEPARACIÓN DE MEZCLAS LÍQUIDAS POR DIFERENTES TÉCNICAS DE DESTILACIÓN
Autores: Gretel Fitó Friedrichs, Guido Deluchi	
[12-059]	ESTRATEGIAS PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO ESTUDIANTIL EN LOSEXÁMENES DE QUÍMICA INORGÁNICA
Autores: Ana Janeiro, Gretel Fitó Friedrichs	
[12-060]	ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LAS IDEAS PREVIAS SOBRE LA INCORPORACIÓN DEL CONCEPTO TERMODINÁMICO DE CALOR
Autores: Gabriela Malanga , Elizabeth Robello	
[12-061]	ENSEÑANDO QUÍMICA AMBIENTAL EN EL LABORATORIO. PRÁCTICA SENCILLA SOBRE PURIFICACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS POR IONES METÁLICOS.
Autores: María Florencia Mangiameli; Sebastián Bellú; Juan Carlos González; Silvia García; María Inés Frascaroli	
[12-062]	PROPUESTA DE TALLER SOBRE TEMAS TRANSVERSALES EN QUÍMICA ANALÍTICA
Autores: Norma Tombesi y Mariano Garrido	
[12-063]	EL VALOR DEL USO DE ORGANIZADORES VISUALES PARA LA ENSEÑANZA DE LA CIENCIA BÁSICA QUÍMICA EN EL NIVEL UNIVERSITARIO. ILUSTRACIONES Y GRÁFICOS.
Autores: Evangelina G. Alejandro; Celina T. Alejandro; Hilda F. Rousserie.	

XXXII Congreso Argentino de Química

Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[12-064]	ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA VERDE EN EL LABORATORIO DEL NIVEL MEDIO Y PREGRADO UNIVERSITARIO MEDIANTE PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN ORIENTADOS
Autores: Lucas Andrés Dettorre, María Belén Sabaini y Florencia Daiana González	
[12-065]	PERSPECTIVA SOCIO-ÉTICA EN LA FORMACIÓN DE INGENIEROS QUÍMICOS EN LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Autores: María Beatriz Roble - Carmen Raquel Barrero	
[12-066]	LLEVANDO CIENCIA A LA ESCUELA RURAL
Autores: Ana Carrizo, Ana Dumas, David Pedraza, Macarena Díaz, Fabiana Villagra, Antonieta Saladino, Maira Chocobar, Tatiana Molina, Belén Monteros, Daniel Murillo, Carolina Davies, Lilian Davies, Adela Mercado	
[12-067]	PROBLEMAS DE MEZCLAS DE SOLUCIONES PARA ESTUDIANTES NOVATOS DE QUÍMICA: CÁLCULO MATEMÁTICO VS. IMÁGENES
Autores: Elvira Vaccaro , Patricia Calleri , Carlos A. Stella , Manuel Alonso	
[12-068]	LA NATURALEZA DE LA QUÍMICA Y LOS MODELOS TEÓRICOS
Autores: Rodolfo Vergne	
[12-069]	ESTUDIO SOBRE INSTRUMENTOS Y CRITERIOS DE EVALUACIÓN EN CIENCIAS EXPERIMENTALES DE ASIGNATURAS DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
Autores: Romina Biotti, Ayelen Aquino, Graciela Olmos, Agustina Halac, Adriana Acosta	
[12-070]	EXTRACCIÓN DEL ACEITE DE AMARANTO COMO PROPUESTA DE UN TRABAJO PRÁCTICO DE QUÍMICA ORGÁNICA ENFOCADO POR COMPETENCIAS
Autores: Luna Gloria; Martínez Susana.	
[12-071]	EN TALLERES DE EXPERIMENTACIÓN, HABLAMOS DE COLORANTES NATURALES Y SINTÉTICOS EN ALIMENTOS.
Autores: Carolina Gottero, Ana Ocampo, Silvina Rebechi	



13-Nanoquímica y Nanotecnología

[13-001]	DESPLAZAMIENTO DE PETRÓLEO Y PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS FUNCIONALIZADAS COVALENTEMENTE
Autores: Ana Beatriz Fossati, Miriam Martins Alho, Silvia Elena Jacobo	
[13-002]	RECUBRIMIENTOS ADITIVADOS CON NANOPARTÍCULAS OBTENIDAS POR SÍNTESIS VERDE PARA EL CONTROL DEL BIODETERIORO DE MATERIALES ESTRUCTURALES
Autores: Erasmo Gámez-Espinosa , Leyanet Barberia-Roque, Cecilia Deyá y Natalia Bellotti	
[13-003]	NANO-ARCILLAS MODIFICADAS CON ACEITES ESCENCIALES PARA EL USO EN LA FORMULACION DE PINTURAS ANTIMICROBIANAS
Autores: Mariela Fernández , Erasmo Gámez-Espinosa , Leyanet Barberia-Roque, Cecilia Deyá y Natalia Bellotti	
[13-004]	LIPOSOMAS HIBRIDOS: UNA NANOALTERNATIVA CONTRA LA RESISTENCIA DE LAS BACTERIAS
Autores: Pablo E. Antezana , Sofia Municoy y Martín F. Desimone	
[13-005]	NANOFERULICO: DESDE UN SUBPRODUCTO DE LA INDUSTRIA CERVECERA HACIA LA REGENERACIÓN DE LA PIEL.
Autores: P. Bucci ; V. Santos ; J. Montanari ; N. Zaritzky ,	
[13-006]	DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DENDRÍMEROS DE NÚCLEO 1,3,5-TRIAZINA
Autores: Darián Vázquez, María I. Mangione, Rolando A. Spanevello, Victoria V. Cappellari, Gabriela Marzari, Fernando Fungo	
[13-007]	OBTENCIÓN DE NANOCATALIZADORES DE PLATINO FACETADOS MEDIANTE ONDAS CUADRADAS DE POTENCIAL REPETITIVAS
Autores: Silvina Ramos, Gustavo Andreasen, Alicia Ares, Walter E. Triaca	
[13-008]	EVALUACIÓN DE LA CITOTOXICIDAD DE NANOPARTÍCULAS COMERCIALES DE HEMATITA (?- FE₂O₃) DESNUDAS Y MAGNETITA (FE₃O₄) CON RECUBRIMIENTO DE POLIVINILPIRROLIDONA.
Autores: Carrá, Mariángeles; Fagali, Natalia S.; Grillo, Claudia A. y Fernández Lorenzo, Mónica,	
[13-009]	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS ZEOLITA-MAGNETITA
Autores: V.N. Scheverin , M.F. Horst , A.V.Russo , S. Jacobo , V.L. Lassalle	
[13-010]	EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES INSECTICIDAS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA SINTETIZADAS CON ILEX PARAGUARIENSIS (YERBA MATE) Y CONDALIA MICROPHYLLA (PIQUILLÍN)
Autores: M. Laura Paliza , M. Nicolás Galucci , Gastón Villalba , Pablo R. Dalmasso, Mónica A. Nazareno	
[13-011]	EFFECTO DEL PH EN LA EMISIÓN DE FLUORESCENCIA NO TRADICIONAL DE LOS DENDRÍMEROS PAMAM
Autores: Ybarra David E., Igartúa Daniela E., Alonso Silvia d. V. , Alvira Fernando C	
[13-012]	NANOPARTÍCULAS DE PLATA BIOSINTETIZADAS MULTIFUNCIONALES: ESTUDIO DE SUS ACTIVIDADES ANTIOXIDANTE, ANTIBACTERIANA Y CATALÍTICA
Autores: M. Nicolás Gallucci, Nicolás S. Arcos , Mónica A. Nazareno , Pablo R. Dalmasso	

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[13-013]	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE YVO₄:EU₃₊ MEDIANTE UN MÉTODO DE AUTOCOMBUSTIÓN Y SU CARACTERIZACIÓN
Autores: Luciana Mentasti , Gastón P. Barreto , Martín A. Santiago , Ileana A. Zucchi , Pablo F. Molina y Gladys N. Eyller	
[13-014]	ENCAPSULAMIENTO DE ANTIOXIDANTES DE ORIGEN NATURAL EN NANOPARTÍCULAS DE ALBUMINA SERICA BOVINA
Autores: Sofia L. Cándido , Fernando C. Alvira , Jorge Montanari , Luis Martinez , Silvia del V. Alonso	
[13-015]	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTICULAS HIBRIDAS DE NTCPMOX-TIO₂ Y SU UTILIZACIÓN COMO SORBENTES.
Autores: Brian Carrizo , Gastón Villafañe , Ariel Maratta , Mabel Vega	
[13-016]	SÍNTESIS, ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE FLUORURO DEL AGUA, Y TOXICIDAD DE SIO₂@FEXOY.
Autores: Florencia Leis , Ana Laura Di Virgilio ,Pablo M. Arna	
[13-017]	SÍNTESIS DE PARTÍCULAS ELECTROCATALÍTICAS DE ÓXIDO CUPROSO CON DIFERENTES MORFOLOGÍAS
Autores: Lionel Veiga, Octavio Garate, Pablo Tancredi, Gabriel Ybarra	



14-Química Teórica y Computacional

[14-001]	ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS FTIR Y FT-RAMAN DE LA SAL 2-FENILACETIL-TRIFLUOROBORATO DE POTASIO
Autores: Maximiliano A. Iramain , Elizabeth Imbarack , Patricio Leyton Bongiorno , Silvia A. Brandán	
[14-002]	ESTUDIO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL DE LA SAL 4-FLUORBENZOIL-TRIFLUOROBORATO DE POTASIO
Autores: Maximiliano A. Iramain , Elizabeth Imbarack , Patricio Leyton Bongiorno , Silvia A. Brandán	
[14-003]	DESARROLLO DE UN MODELO IN SILICO PARA EL ÍNDICE DE RETENCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES DEL CAFÉ
Autores: Cristian Rojas , Pablo R. Duchowicz, Cristhian Cabrera , Piercosimo Tripaldi , Eduardo A. Castro	
[14-004]	THERMOLYSIS REACTION OF 3,6-DIBUTANAL-1,2-4,5-TETROXANE
Autores: Alexander G. Bordón , Andrea N. Pila , Mariela I. Profeta , Maria J. Jorge , Lilian C. Jorge , Jorge M. Romero , Nelly L. Jorge .	
[14-005]	MODELO DE LA SÍNTESIS CATALIZADA DE CARBONATO DE GLICEROL EMPLEANDO REDES NEURONALES ARTIFICIALES
Autores: Dolores M. Álvarez, Rocío Jiménez, Nancy F. Bálsamo, Mario Modesti, Mónica E. Crivello	
[14-006]	ROL DE LA INTERFASE CU-CEO2 EN LA REACCIÓN DE WATER-GAS SHIFT: ESTUDIO DFT+U
Autores: Agustín Salcedo, Beatriz Irigoyen	
[14-007]	SIMULACIÓN MATEMÁTICA DE LA REACCIÓN DE OBTENCIÓN DE MONOGLICÉRIDOS, A PARTIR DE GLICEROL
Autores: Dolores M. Álvarez, Matías Contreras, Nancy F. Bálsamo, Mario Modesti, Mónica E. Crivello	
[14-008]	MODELADO IN SILICO DE LOS EFECTOS SECUNDARIOS GASTROINTESTINALES DE DIVERSOS TIPOS DE FÁRMACOS ANTIDOLORIFICOS Y ANTIINFLAMMATORIOS
Autores: Piercosimo Tripaldi , Johan Radax , Cristian Rojas , Andrés Pérez , Agustín Sparer	
[14-009]	INFORMATICA DE POLÍMEROS APLICADA A LA ESTIMACIÓN DE LA DUCTILIDAD EN UN NUEVO MATERIAL A PARTIR DE LA RELACIÓN DE PROPIEDADES DERIVADAS DEL ENSAYO DE TENSIÓN
Autores: Santiago A. Schustik, Fiorella Cravero , M. Jimena Martinez , Ignacio Ponzoni , Mónica F. Diaz,,	
[14-010]	ESTUDIO TEÓRICO COMPARATIVO DE ACETILACIÓN CATALIZADA POR IONES ZN²⁺ DE ALCOHOLES ALIFÁTICOS
Autores: Silvana Claudia Caglieri, Diego Crema y Mariana Sosa	
[14-011]	ESTUDIO IN SILICO DE TRANSPORTADORES DE MONOAMINA EN DROSOPHILA MELANOGASTER COMO BLANCO BIOLÓGICO DE OCTOPAMINA.
Autores: Matías Marambio , Sandra Arancibia-Opazo , Javier Rojas , Angélica Fierro.	
[14-012]	ESTUDIO TEÓRICO DE COMPLEJOS MOLECULARES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (VOC) CON PERÓXIDO DE HIDROGENO (H₂O₂) Y RADICAL OH
Autores: Bryan E. Arango Hoyos y Rosana M. Romano	

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



[14-013]	EFFECTO DE SOLVENTES POLARES Y NO POLARES SOBRE DESCRIPTORES DE LA CAPACIDAD DE CAPTAR RADICALES LIBRES EN ALGUNOS FLAVANOS Y(+)-CATEQUINA
Autores: Erika N. Bentz , Rosana M. Lobayan	
[14-014]	PREDICCIONES QSAR DE LA ACTIVIDAD INSECTICIDA DE ACEITES ESENCIALES
Autores: Pablo R. Duchowicz , Nieves C. Comelli , Erlinda V. Ortiz y Eduardo A. Castro	
[14-015]	INTERACCIONES MOLECULARES NO COVALENTES "HOST-GUESS" EN COMPUESTOS DE INCLUSIÓN MULTIMOLECULAR
Autores: Andre Nicolai Petelski, Silvana Carina Pamies, Agustín Gabriel Sejas, Nélica María Peruchena, Gladis Laura Sosa	

15-Radioquímica y Química Nuclear

[15-001]	ESTUDIOS AVANZADOS SOBRE REACCIONES SECUNDARIAS EN UN REACTOR NUCLEAR: LA PRODUCCIÓN DE V-48
Autores: Sandra Siri , María Sol Segovia , Isaac Marcos Cohen	
[15-002]	REMOCIÓN DE CERIO DE SOLUCIÓN ACUOSA E INMOVILIZACIÓN EN FASE CRISTALINA DE VITROCERÁMICO
Autores: Ariana Salvia , Pablo M. Arnal	



1-Química Analítica

Bioprospección y cuantificación analítica de metales traza Pb y Hg en concha prieta (*Anadara tuberculosa*) extraída del manglar de Cojimíes, Pedernales-Ecuador

Villareal de la T^{1,2}; Zúñiga-Reinoso.A¹; Zambrano-Bermúdez. D¹; Silva-Silva D¹; Zamora-Pinargote.¹

¹ Facultad de Ciencias del Mar; Universidad Laica Eloy Alfaro de Manabí-Manta- Ecuador

² Grupo AQUATOX (Ecotoxicología acuática)

RESUMEN

Los moluscos bivalvos debido a su capacidad filtradora concentran una variedad de contaminantes tóxicos, entre ellos los metales trazas, los cuales son parte de grupos de xenobióticos que perjudican acrecentadamente a muchos ecosistemas marinos y dulceacuícolas. Por ende, estos iones contaminantes producen un grave problema para la salud de los consumidores de este espécimen. En este sentido, el objetivo de este estudio fue realizar una bioprospección mediante valoración analítica y cuantificación la concentración de metales pesados plomo (Pb) y mercurio (Hg) en concha prieta *Anadara tuberculosa*, de especímenes extraídos del manglar de Cojimíes. Un total n = 50 ejemplares fueron recolectados aleatoriamente de forma *in situ* en cuadrículas diferentes del estuario con variación espacio temporal de 10 semanas durante los meses marzo, abril y mayo del 2018, apoyados en una base de datos de octubre 2016, en tallas comprendidas entre 3,20 a 4,75 cm de longitud total (LT), almacenadas en fundas plásticas ziploc, rotuladas y transportadas en un cooler al laboratorio del Instituto Nacional de Pesca (INP) de la ciudad de Guayaquil. Para el análisis de Pb se empleó espectrofotometría de absorción atómica y la técnica de horno de grafito con método de referencia: PI_MP3 AOAC 999.10 Ed. 20, 2016. Para el Hg la técnica empleada fue vapor frío con método de referencia: PI_MP1 VARIAN AA-60 1986. Los resultados obtenidos indican que la concentración promedio de Pb en la especie *A. tuberculosa* fue de $0,041 \pm 0,007$ mg/kg con un valor mínimo de 0,003 y valor máximo de 0,056 mg/ kg mismo que no excedió el límite permitido para consumo humano (1,5 mg/kg) establecido por el Codex Alimentarius. Mientras que la concentración promedio de Hg fue de 0,0481 mg/kg, el valor mínimo corresponde 0,02 mg/kg y el valor máximo 0,09 mg/kg, no superando el máximo nivel de tolerancia (0,5 mg/kg). Finalmente, la relación talla-concentración de metales Pb y Hg en *A. tuberculosa* no tuvo impacto significativo, debido a que los organismos de menor tamaño (3,20 cm) y mayor tamaño (4,75 cm) no acumularon mayor concentración de metales traza.

Palabras claves: metales pesados, bioacumulación, espectrofotometría, bivalvos, impactos.

INTRODUCCIÓN

Los bosques manglar son considerados como ecosistemas costeros complejos, estos proporcionan servicios ambientales y funciones ecológicas importantes, para los recursos marinos y costeros. Entre los servicios están la protección de la costa frente a tormentas o tsunamis, zonas de reproducción, crianzas y hábitat para diversas especies de animales, plantas y microorganismos que cumplen su ciclo de vida en estos ecosistemas (Kauffman, Donato, & Adame, 2013). Además los manglares se caracterizan por originar una alta biomasa y productividad debido a la producción de hojas secas, detritos y compuestos orgánicos solubles porque allí se concentran todos los nutrientes provenientes de los ríos, que son atrapados por las raíces del mangle (Bravo, 2001). Asimismo, en estas áreas se llevan a cabo actividades pesqueras artesanales, en donde aprovechan los recursos marinos para su comercialización interna, esto para incrementar su desarrollo económico a las comunidades asentadas en la costa.

En las últimas décadas, el estuario de Cojimíes ha estado sometido a las diversas actividades antropogénicas tales como la sobrepesca, la tala de manglar y el reemplazo del manglar por piscinas camaroneras alrededor del estuario (EcoCostas, 2007), generando contaminación en sus aguas debido a la descarga excesiva de nutrientes y materia orgánica, rompiendo el equilibrio ecológico y destruyendo a las especies de vegetales y animales que viven en este cuerpos de agua, como es el caso de algunos moluscos (Gaxiola, 2011).

Anadara tuberculosa conocida como “concha prieta”, es un molusco bivalvo que vive enterrado en el fango de las superficies de manglar cerca de las raíces de mangle rojo (*Rhizophora spp.*), hallándose hasta los 35 centímetros de profundidad. Es una concha grande y de forma ovalada, sus valvas cuentan con 33 a 37 costillas, su superficie externa (periostraco) es de color café oscuro hasta negro, mientras que su superficie interna (hipostraco) es blanquecina (FAO, 1995). Borda & Cruz (2004) estiman que la longevidad máxima de *A. tuberculosa* es de 4 años. A nivel mundial se distribuye desde Baja California hasta Perú. En Ecuador, se encuentra en las provincias de Esmeraldas, Guayas, Manabí y El Oro. La concha prieta en nuestro país se establece como un recurso de gran importancia tanto económica como de subsistencia para las comunidades de zonas costeras (Mora & Moreno, 2009).

Los moluscos bivalvos concentran una variedad de contaminantes tóxicos, siendo utilizados como biomonitores mediante el estudio de metales pesados, los cuales son parte de uno de los grupos de xenobióticos que perjudican acrecentadamente a muchos ecosistemas marinos y dulceacuícolas, y por ende producen un grave problema para la salud de los consumidores de este tipo de alimento (Peña, Carter, & Ayala-Fierro, 2001). Por ello, el presente estudio sobre cuantificación analítica de metales pesados Plomo (Pb) y Mercurio (Hg) en la concha prieta *Anadara tuberculosa*, tuvo el propósito de realizar un análisis de los contaminantes marinos más tóxicos, su impacto en el ecosistema

marino-costero y que se encuentren dentro de los límites permisibles para consumidores humanos.

ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se localizó en el manglar de la parroquia de Cojimíes en el cantón de Pedernales, ubicado en la provincia de Manabí (latitud: 0.390871 y longitud: -80.009032). Tiene una longitud aproximada de 25 km y la parte céntrica del estuario presenta un ancho que fluctúa unos 0,9 km.

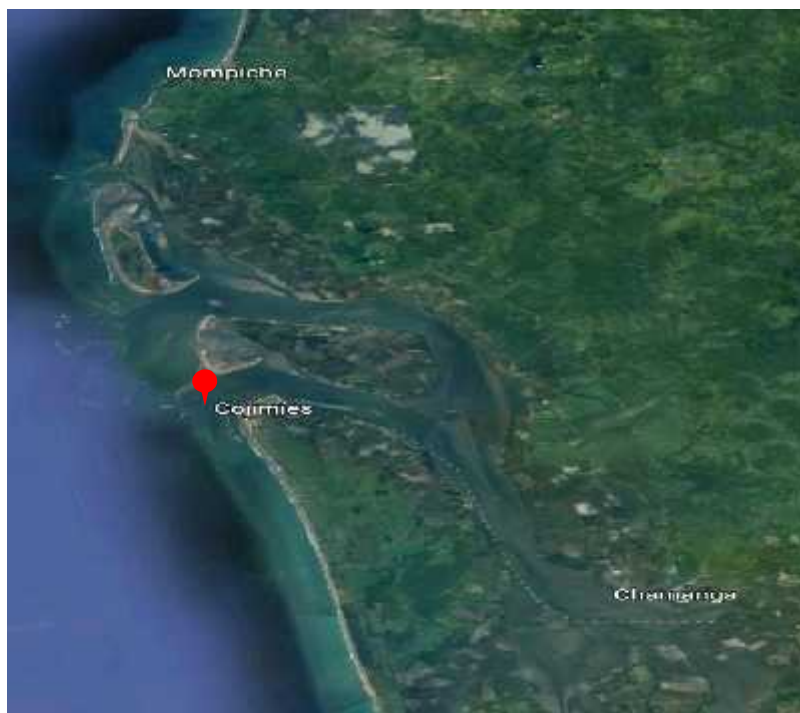


Figura 1. Toma aérea del lugar de muestreo.
Fuente: Google Earth, 2018.



Figura 2. Manglar de Cojimíes, cantón Pedernales, provincia de Manabí.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo

Un total $n = 50$ ejemplares fueron colectados en fase de bajamar con una altura menor a 0,85 metros a las 06h16 am concordando con los datos obtenidos de la página del INOCAR. Los ejemplares se colectaron *in situ* con una variación espacio temporal de 10 semanas durante los meses marzo, abril y mayo del 2018 apoyados en una base de datos de octubre 2016, en tallas comprendidas entre 3,20 a 4,75 cm de longitud total (LT) las mismas fueron medidas con un calibrador marca Toyko, almacenadas en fundas plásticas ziploc, rotuladas y transportadas en un cooler al laboratorio del Instituto Nacional de Pesca (INP) Sección Metales Pesados en el departamento de la Subsecretaría de Calidad e Inocuidad de la ciudad de Guayaquil. El porcentaje de humedad relativa de las muestras fue de 49–70% con temperatura entre 19°C a 26°C y un pH entre 7,90 y 8,01.

Análisis Químico

Para el análisis de Pb se empleó espectrofotometría de absorción atómica (AAS) mediante la técnica de horno de grafito con método de referencia: PI_MP3 AOAC 999.10 Ed. 20, 2016. Donde se utiliza la energía para la atomización que es obtenida por una diferencia de potencial eléctrico por medio de un tubo de grafito el cual, está dirigido con la luz de la lámpara espectral. Así, el vapor atómico generado por la muestra cuando el horno está encendido, absorberá luz proveniente de la lámpara del elemento a determinar. Mientras que para el Hg la técnica empleada fue vapor frío (CVAA – Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry) la cual consiste en minimizar los compuestos de Hg presentes en la muestra a metal libre con método de referencia: PI_MP1 VARIAN AA-60 1986.

Análisis Estadístico

Se realizaron análisis estadísticos de los resultados obtenidos, utilizando el programa Excel 2017. Además, se realizaron estudios de correlación, teniendo como variables dependientes las concentraciones de Pb y Hg.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos de esta investigación indican las concentraciones de una población obtenida al azar ($n = 50$), de los cuales 25 pertenecen a cada elemento traza para el análisis de Pb y Hg en la concha prieta (*A. tuberculosa*), muestras recolectadas en distintos puntos del manglar de Cojimíes. Los resultados son expresados en mg/kg (Tabla 1).

Tabla 1. Valores de las concentraciones de Pb y Hg en *A. tuberculosa* en el manglar de Cojimíes.

# Muestra	Talla (cm)	Cación		Temperatura
		Hg (mg/kg)	Pb (mg/kg)	
M-1	3,5	0,012	0,0003	27,5 C° - 24,50 C°
M-2	3,8	0,052	0,0048	
M-3	3,3	0,090	0,0033	
M-4	4,0	0,040	0,0004	
M-5	4,2	0,041	0,0037	Salinidad
M-6	4,5	0,082	0,0054	29.88- 29.01 ppt
M-7	3,6	0,036	0,0056	pH
M-8	4,2	0,034	0,0046	
M-9	3,5	0,038	0,0043	
M-10	4,3	0,033	0,0036	
M-11	3,7	0,036	0,0038	
M-12	3,2	0,041	0,0035	
M-13	4,6	0,032	0,0043	
M-14	3,3	0,042	0,0052	
M-15	3,7	0,030	0,0044	
M-16	4,4	0,085	0,0051	
M-17	3,8	0,043	0,0004	7,90 - 8,01
M-18	3,3	0,042	0,0047	
M-19	4,5	0,034	0,0041	
M-20	3,2	0,036	0,0035	
M-21	4	0,035	0,0043	
M-22	4,7	0,082	0,0032	
M-23	3,8	0,069	0,0005	
M-24	4,4	0,069	0,0035	
M-25	4,3	0,069	0,0035	

Metal	Media	Min.	Máx.	Varianza	Desviación estándar	Coefficiente de variación	Error estándar
Plomo	0,0041	0,003	0,0056	5,310	0,0007	0,3272	0,0001
Mercurio	0,0481	0,012	0,09	0,0004	0,0207	0,7811	0,0041
Talla	3,91	3,2	4,7	0,2269	0,4764	0,0070	0,0952

Tabla 2. Valores de Varianza, Desviación estándar y Error estándar de las muestras analizadas.

Las muestras analizadas tuvieron un rango tamaño mínimo de 3,20 cm de longitud total (LT) y un máximo de 4,75 cm de LT con una talla media de 4 cm de LT (Fig.3).

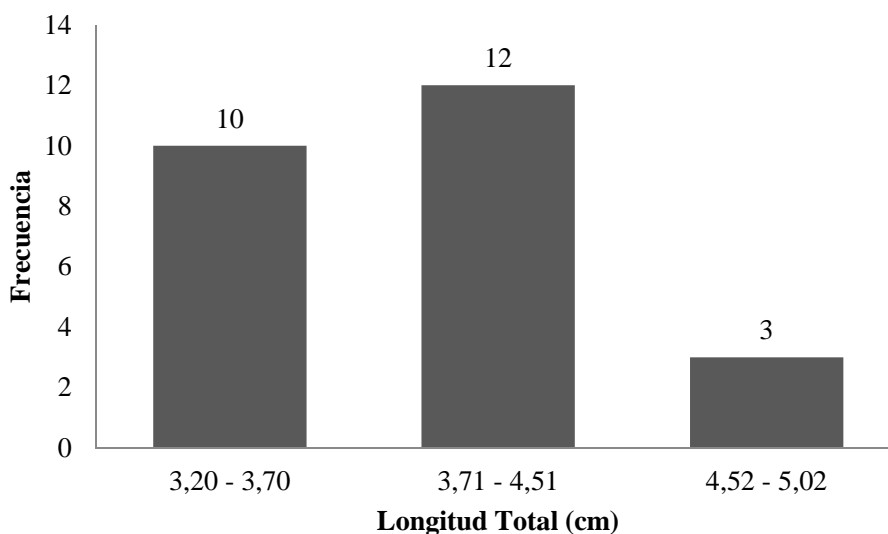


Figura 3. Frecuencia de tallas (LT) de *A. tuberculosis*.

Se realizó un análisis estadístico descriptivo simple utilizando el programa Excel 2017 donde se obtuvieron los resultados de la varianza que fluctuó 48,26, la desviación estándar 6,95, el coeficiente de variación osciló los 177,57 y el error estándar con 3,51 tanto como para Mercurio y Plomo (Tabla 2).

La concentración promedio de Pb en la especie *A. tuberculosa* recolectada en el manglar de Pedernales fue de $0,041 \pm 0,007$ mg/kg (0,003 - 0,056 mg/ kg). El límite máximo permisible establecido por el Codex Alimentarius para el Pb en alimentos es 1,5 mg/kg. Se evidencia que en el intervalo de talla de 3,20 a 4,75 cm para la *A. tuberculosa* no excede el límite de ingesta para consumo humano. Así mismo, la concentración de Pb no aumentó con la talla de los ejemplares (Fig. 4).

Valores de concentraciones de Plomo en concha prietra (*A. tuberculosa*)

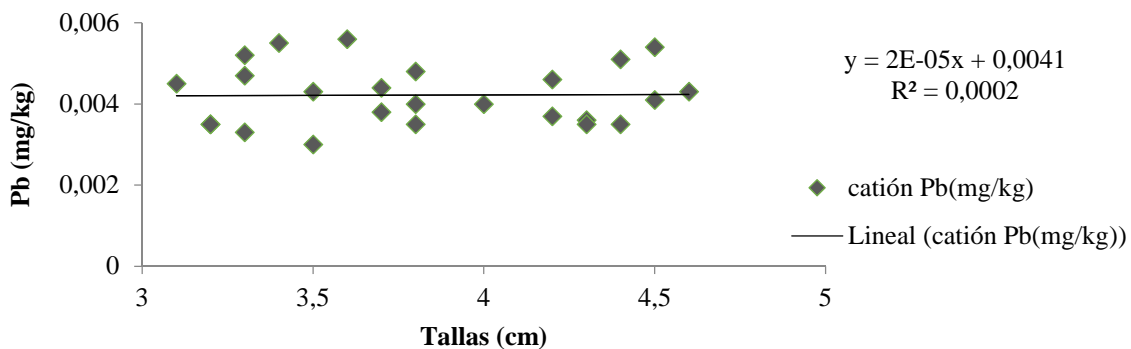


Fig 4. Relación talla-concentración de Pb en *A. tuberculosa*.

El Hg en la *A. tuberculosa* se encuentra concentrado en un 0,0481 mg/kg, el valor mínimo corresponde 0,02 mg/kg y el valor máximo 0,09 mg/kg. La concentración de este metal en las tallas no supera significativamente el L.M.P establecido por el Codex Alimentarius 1,5 mg/kg en concentración de Pb (Fig. 5).

Valores de concentraciones de Mercurio en concha prietra (*A. tuberculosa*) obtenidas en los Manglares de Pedernales-Manabí.

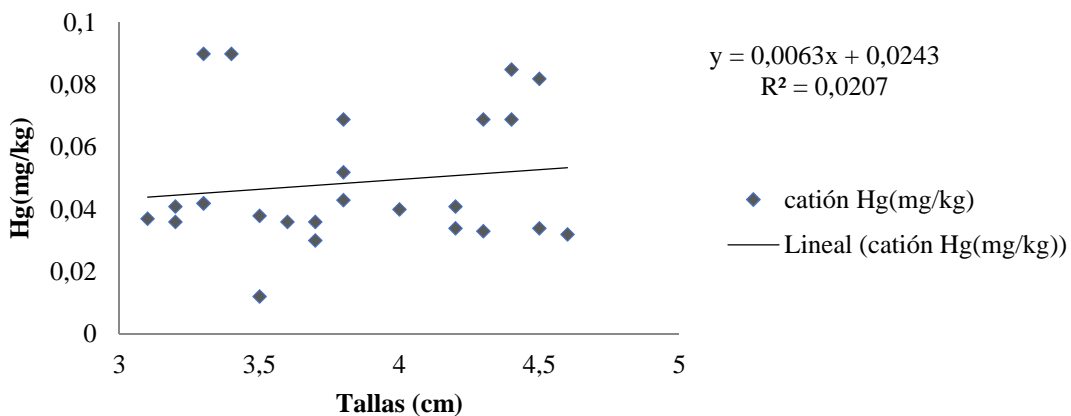


Figura 5. Relación talla-concentración de Hg en *A. tuberculosa*.

DISCUSIÓN

Los moluscos y crustáceos tienen la característica de ser organismos marinos que pueden acumular metales pesados. Referente a un estudio realizado en Galicia, España las almejas (*Mulinia spp.*) presentaron concentraciones elevadas de metales pesados. El Zinc (Zn) alcanzó de 600 a 1000 mg/kg, el Cobre (Cu) presentó 75 mg/kg, el Cadmio (Cd) obtuvo 8 mg/kg y el Plomo (Pb) 16 mg/kg, este último valor no coincidió con los resultados obtenidos en este ensayo, debido a que las muestras de *Anadara tuberculosa* de acuerdo a los límites permisibles establecidos por el Codex Alimentarius, no presentan contaminación por metales pesados.

La concentración promedio de Pb en la especie *A. tuberculosa* extraída del manglar de Pedernales fue de $0,041 \pm 0,007$ mg/kg con un valor mínimo de 0,003 y valor máximo de 0,056 mg/kg, mismo que no excedió el límite admisible para consumo humano (1,5 mg/kg) establecido por el Codex Alimentarius. Mientras que la concentración promedio de Hg fue de 0,0481 mg/kg, el valor mínimo corresponde 0,02 mg/kg y el valor máximo 0,09 mg/kg, no superando el máximo nivel de tolerancia (0,5 mg/kg).

La relación talla-concentración de metales Pb y Hg en *A. tuberculosa* no tuvo impacto significativo, debido a que los organismos de menor tamaño (3,20 cm) y mayor tamaño (4,75 cm) no acumularon mayor cantidad de metales. A diferencia del trabajo realizado por Tobar et al. (2017) en la provincia de El Oro, Ecuador, donde las concentraciones de Pb fueron mayores en su talla más pequeña comprendida entre 4 a 5 cm, mientras que las tallas mayores entre 5 a 6 cm liberaron los metales. Este fenómeno se conoce como “dilución biológica” y consiste en que los moluscos juveniles filtran una elevada cantidad de metales (Toledo, Lemus & Chung, 2000), en cambio los moluscos maduros los expulsan.

CONCLUSIONES

Las concentraciones para Pb y Hg en la concha prieta (*A. tuberculosa*) no sobrepasaron el rango máximo de ingesta admisible establecido según el Codex Alimentarius, además se confirma que los organismos acuáticos en el manglar de Cojimés se encuentran libres de contaminación, considerándose un espécimen apto para el consumo humano, ya que cumple los límites de tolerancia dentro del campo de seguridad e inocuidad alimentaria.

Es imperativo promover medidas urgentes para planificar monitoreos permanentes en la zona de manglar y vigilar con organismos estatales u otras Instituciones Ambientalistas el nivel de contaminación y deterioro progresivo del estuario, con el propósito de preservar y mitigar impactos futuros o inmediatos de riesgo potencial que alteren el pasivo y armonía ambiental del entorno, flora y fauna acuática, fuente de alimento y sustento de la población local. Además de capacitar y concientizar a sus pobladores la importancia de mantener los ecosistemas en equilibrio, mediante el manejo de buenas prácticas ambientales respetando la extracción no indiscriminada y sostenible de los recursos acuáticos.

REFERENCIAS

- Borda, C. A., & Cruz, R. (2004). Pesca artesanal de bivalvos (*Anadara tuberculosa* y *A. similis*) y su relación con eventos ambientales pacífico colombiano, 25 (3), 197–208.
- Bravo, E. (2001). Ecuador: Manglares y Camaroneras. EDUALTER.
- De Gregori, D., Delgado, D., Pinochet, N., Gras, N., Muñoz, C., Bruhn, C., & Navarrete, G. (1994). Cadmiun, lead, copar and mercury leves in fresh and Cannes bivalve mussels *Tagelus dombeii* (Navajuela) and *Semelle sólida* (Almeja) from the Chilean coast, (148:1-10).
- EcoCostas. (2007). Caracterización de la Calidad de Agua del Estuario de Cojimíes, entre las Provincias de Esmeraldas y Manabí, Ecuador. Programa de Manejo de Recursos Costeros.
- Fischer W, Krupp F, Schneider W, Sommer C, Carpenter K, Niem V. Guía FAO para la identificación de especies para los fines de pesca. Pacífico centro-oriental. Volumen I. Plantas e invertebrados. Roma, FAO. 1995. Vol. I: 1-646 p.
- Gaxiola, J. M. D. (2011). Una revisión sobre los manglares: Características, problemáticas y su marco jurídico. Importancia de los manglares, el daño de los efectos antropogénicos y su marco jurídico: caso sistema lagunar de Topolobampo. *Ra Ximhai*, 7(3), 355–369.
- Hernández, D., García, D., Alonso, J., Pérez, M. & Melgar, M. (2005). Estudio comparativo sobre los niveles de metales pesados en almejas (*Mulinia spp.*) en conserva y en fresco. *Cienc. Technol. Aliment.*, 4(5), 324-329.
- Kauffman, J. B., Donato, D. C., & Adame, M. F. (2013). Protocolo para la medición, monitoreo y reporte de la estructura, biomasa y reservas de carbono de los manglares. Center for International Forestry Research.
- Mora, E., & Moreno, J. (2009). La pesquería artesanal del recurso conca (*Anadara tuberculosa* y *A. Similis*) en la costa ecuatoriana el 2004. *Boletín Científico y Técnico*, 20(1), 1-16.
- Peña, C. E., Carter, D. E., & Ayala-Fierro, F. (2001). Toxicología Ambiental: Evaluación de riesgos y restuaración ambiental. Superfund Basic Research and Training Program.
- Tobar, J., Ramírez, M., Fermín, I. & Senior, W. (2017). Concentración de metales pesados en bivalvos *Anadara tuberculosa* y *Anadara similis* del Estero Huaylá, Provincia de El Oro, Ecuador. *Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas*, 51(1), 19-30.

Toledo, J., Lemus, M. & Chung, K. (2000). Cobre, cadmio y plomo en el pez *Cyprinodon dearborni*, sedimentos y agua en dos lagunas de Venezuela. *Revista de Biología Tropical*, 48(1), 225-231.

ANEXOS



Anexo 1. Extracción de la concha prieta (*A. tuberculosa*) cerca de las raíces del mangle rojo en el manglar de Cojimies.



Anexo 2. Medición de la longitud total (LT) de la *A. tuberculosa*.



Anexo 3. *A. tuberculosa* vive enterrada en el fango hasta los 35 cm de profundidad.



Anexo 4. La concha prieta en nuestro país se establece como un recurso de gran importancia económica.



LABORATORIO DE ANÁLISIS QUÍMICO Y MICROBIOLÓGICO DE ALIMENTOS
SUBSECRETARÍA DE CALIDAD E INOCUIDAD

ORIGINAL

Pág. 01

CODIGO UNICO No.	0103-1039-ME1	Reporte No.	2355
EMPRESA	NOMBRE	ALEXION BRIGGETTE ZUÑIGA RINCONES	
	DIRECCION	MARIA, CIUDAD LA LOS ELECTRICOS ME PE, MARIA, CIUDAD LA LOS ELECTRICOS ME PE	
TIPO DE PRODUCTO	CONCHA PRIETA Analisis microbiológico		
FACTURA	IVA	CODIGO LOTE	0001
		FECHA DE RECEPCION	18/03/2018
PESO DECLARADO		MARCA	IVA
		FECHA FINALIZACION DE ANALISIS	20/03/2018
ORDEN DE TRABAJO	41202	CLASIFICACION	N/A
		FECHA DE ENTREGA DE RESULTADOS	20/03/2018
CONDICIONES AMBIENTALES	Temperatura (°C) 19-20	HUMEDAD RELATIVA	Humedad Relativa (%) 49-72

RESULTADO DE ANALISIS

PARAMETRO	METODO REFERENCIA	RESULTADO	UNIDAD
-----------	-------------------	-----------	--------

SECCION: (01) Química Analítica
MÉTODO SIMPLE PARA LA DETERMINACIÓN DE CANNABINOIDES EN
DIFERENTES MATRICES

Oswaldo Aranda¹, María Eugenia Amarillo¹, Florencia Geier¹, Ivana Gomez¹, Eva Yúfera¹, Bárbara Buffone Schab¹, Jorge Esteban Colman Lerner^{2*}

¹ Programa Ambiental de Extensión Universitaria (PAEU), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, Buenos Aires, Argentina.

² Centro de Investigaciones y desarrollo en ciencias aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas – CONICET, CIC-PBA, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115 N° 257, Buenos Aires, Argentina

*jcolman@quimica.unlp.edu.ar

Resumen:

Se desarrolló un método simple y rápido para extracción y análisis mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrómetro de masas (CGMS, Perkin Elmer 580) para la cuantificación del contenido de Δ^9 -Tetrahidrocannabinol (Δ^9 THC), Cannabidiol (CBD) y Cannabinol (CBN) en diferentes matrices: material vegetal, aceite y resinas. El procedimiento de extracción se realizó con metanol (10 mL, Baker grado HPLC) a 500 mg de muestra (material vegetal, aceite o resina), asistido mediante baño ultrasónico durante 30 minutos, y posterior centrifugado a 10000 rpm 5 minutos, todas las muestras fueron filtradas con filtro osmónico de Nylon de 0,22 micrones y 13mm de diámetro. A 1 mL del extracto obtenido se le realizó un procedimiento de clean up para eliminar interferencias de la matriz con carbón grafitado y C18 asistido en baño ultrasónico por 30 minutos, y posterior centrifugación a 10000 rpm 5 minutos. Separado el sobrenadante se le realizó un lavado con metanol fresco (1 mL) al C18 y carbón grafitado remanente para asegurar total extracción de los cannabinoides, asistido en baño ultrasónico por 30 minutos, y posterior centrifugación a 10000 rpm 5 minutos. Se juntaron los extractos y se diluyó una alícuota del mismo en una relación 1:10 para los extractos provenientes de muestras de aceite y material vegetal y en una relación 1:1000 para muestras provenientes de resinas, para posterior análisis de las muestras por CGMS en modo SIR (single ion record) y cuantificación mediante estándar externo con curva de calibración en un rango entre 0,05mg/mL y 10mg/mL de THC, CBD y CBN (Cerilliant).

Se realizaron ensayos de recuperación a partir de estándares certificados (Cerilliant) por triplicado arrojando factores de recuperación (r) para THC de 0.919 (σ 1.10%), para CBD de 0.875 (σ 1.51 %) y para CBN (σ 1.40%) de 0.789. Se estimó el límite de detección del método (LDM) mediante el método de 3 veces la desviación estándar del blanco (10 réplicas) obteniendo un valor de 0,40 μ g/g para resina y material vegetal y de 0,37 μ g/mL para aceites. Para los ensayos de recuperación y la determinación del LDM se utilizó aceite de oliva como blanco de muestras de aceites y ortiga (*Urtica Cannabina*) como blanco del material vegetal, presentando la ortiga características morfológicas parecidas a la *Cannabis Sativa*. A partir de la ortiga se procedió a obtener una resina mediante extracción en metanol seguida de evaporación del solvente. Una vez optimizada la metodología se analizaron muestras de material vegetal (71), aceite (144) y resinas (44), obteniendo una amplia variedad de resultados en todas las matrices.

En material vegetal se obtuvo una media de 137,4 mg/g de THC (2.6mg/g - 684.2 mg/g), 35.3 mg/g de CBD (0.2 mg/g - 457,3 mg/g) y 11.0 mg/g de CN (0.9 mg/g - 67.8 mg/g); en aceites una media de 14.3 mg/mL para THC (0.2 mg/mL - 285.9mg/mL),

10.5 mg/mL de CBD (0.1mg/mL - 335.8 mg/mL) y resinas una media de 241.6 mg/g de THC (9.6 mg/g - 718.5 mg/g), 80.0 mg/g de CBD (0.4 mg/g - 487.5 mg/g) y 42.0 de CBN mg/g (3.1 mg/g - 295.0 mg/g).

Adicionalmente se identificaron mediante modo full SCAN otros cannabinoides presentes en las muestras tales como: Cannabicromeno (CBC), Δ 8-Tetrahidrocannabinol (Δ 8THC) y Cannabigerol (CBG), sin poder realizar una cuantificación por la falta de estándares analíticos en el país.

El método propuesto fue versátil, rápido y aplicable a los tres tipos de matrices con las cuales se trabaja habitualmente en Cannabis terapéutico (Material vegetal, resina y aceite). La amplia variabilidad de los resultados se debe a las diferentes formas de cultivo, extracción y dilución en el aceite. También se pudo observar que la misma variedad de planta pero cultivada de manera diferente cambia el perfil de sus Cannabinoides. Los aceites utilizados para administración vía oral es donde se encuentra la menor concentración de Cannabinoides.

Agradecimientos:

Al Programa Ambiental de Extensión Universitaria PAEU por facilitar las instalaciones y el equipamiento para el desarrollo de la metodología.

A las organizaciones sociales Mamá Cultiva Argentina, Asociación Cultivo en Familia La Plata, Asociación Civil Jardín del Unicornio y a la Unidad de Cuidados Paliativos del Instituto de Oncología "Ángel H Roffo" por aportar las muestras necesarias para su estudio.

1. Guzmán M. Cannabinoids: potential anticancer agents. *Nat. Rev. Cancer.* 2003; 3(10): 745-755.
2. Velasco G, Sánchez C, Guzmán M. Towards the use of cannabinoids as antitumour agents. *Nat. Rev. Cancer* 2012; 12(6): 436-444.
3. Dansak DA. Cannabis as an antiemetic and appetite stimulant in cancer patients. *McFarland & Co.: Jefferson, NC, 1997; pp 69-83.*
4. Plasse TF, Gorter RW, Krasnow SH, Lane M, Shepard KV, Wadleigh RG. Recent clinical experience with dronabinol. *Pharmacol. Biochem. Behav.* 1991; 40(3): 695-700.
5. Noyes R, Baram DA. Cannabis analgesia. *Comprehensive Psychiatry* 1974; 15(6): 531-535.
6. Müller-Vahl KR, Kolbe H, Schneider U, Emrich HM. Cannabis in movement disorders. *Forsch. Komplementärmed.* 1999; 6 (Suppl 3): 23-27.
9. Russo EB. Taming THC: potential cannabis synergy and phytocannabinoid terpenoid entourage effects. *Br. J. Pharmacol.* 2011; 163: 1344-1364.
10. Grotenhermen F. Pharmacokinetics and pharmacodynamics of cannabinoids. *Clin. Pharmacokin.* 2003; 42(4): 327-360.
11. Hazekamp A, Simons R, Peltenburg-Looman A, Sengers M, Van Zweden R, Verpoorte R. Preparative isolation of cannabinoids from *Cannabis sativa* by centrifugal partition chromatography. *J. Liq. Chrom. Rel. Technol.* 2004; 27: 2421-2439.
12. Hazekamp A, Choi YH, Verpoorte R. Quantitative analysis of cannabinoids from *Cannabis sativa* using $^1\text{H-NMR}$. *Chem. Pharm. Bull.* 2004; 52(6): 718-721.
13. Hazekamp A, Bastola, K Rashidi H, Bender J, Verpoorte R. Cannabis tea revisited: A systematic evaluation of the cannabinoid composition of cannabis tea. *J. Ethnopharm.* 2007; 113: 85-90.
14. Fishedick JT, Hazekamp A, Erkelens T, Choi YH, Verpoorte R. Metabolic fingerprinting of *Cannabis sativa* L., cannabinoids and terpenoids for chemotaxonomic and drug standardization purposes. *Phytochem.* 2010; 71(17-18):2058-2073.

ELABORACIÓN Y EVALUACIÓN DE UN ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO DE BAJO COSTO PARA LA DETERMINACIÓN DE PLOMO (II)

Echeverry, D¹, Camacho, N¹, Peña, J¹, Quiñones, C^{1,2}.

¹Universidad Santo Tomás, Carrera 9 N° 51-11, Colombia –
davidecheverri@usantotomas.edu.co

²Politecnico Grancolombiano Institución Universitaria, Calle 57 N° 3-00 Este, Colombia
– caquinones@poligran.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación por plomo (Pb) se ha considerado una amenaza importante para la salud humana debido a que causa diversas alteraciones como cáncer de pulmón, trastornos digestivos, problemas cardiovasculares, entre otros [1], este se categoriza como una toxina ambiental de naturaleza no biodegradable y su exposición se le atribuye principalmente por vías respiratorias y digestivas [1].

Los métodos electroquímicos poseen ventajas respecto a los métodos convencionales para la determinación de metales pesados, ya que posee iguales o menores límites de detección y altas sensibilidades, a menor costo y con menor mantenimiento de equipos [2, 3]. Los electrodos de trabajo (ET) comerciales comúnmente tienen costos elevados. En Colombia un ET puede costar entre 500\$ y 700\$ USD [4]. Sin embargo un electrodo de pasta de carbono cuenta con un sustrato ideal, ya que tiene un amplio rango de potencial anódico, inercia química, baja corriente residual, bajo costo, facilidad de uso, modificación y renovación [5].

2. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El electrodo se construyó utilizando una pasta de carbono compuesta por 800 μ L de aceite mineral y 1gr de grafito, el resultado final puede observarse en la Figura 1. Para la cuantificación y detección de plomo, se prepararon soluciones estándar de plomo a base de nitrato de plomo y ácido nítrico. Posteriormente el electrodo fue probado con un potenciostato Interface 1000T, los voltagramas obtenidos por voltametría de onda cuadrada (SWV) se realizaron con un potencial inicial de -1V, potencial final -0.2V, amplitud del impulso 40mV, frecuencia de 50Hz y tamaño de paso de 20mV, obteniendo como resultado un coeficiente de correlación de 0,984 como se observa en la Figura 2, demostrando que puede ser una alternativa de bajo costo para la determinación de plomo en el rango de esta curva de calibración. Este trabajo dota a los investigadores, principalmente estudiantes, de una alternativa de bajo costo para la construcción de un ET para la determinación de plomo (II).

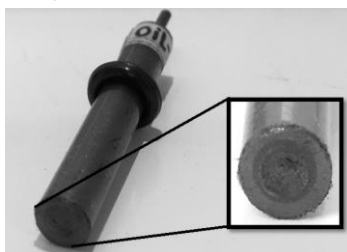
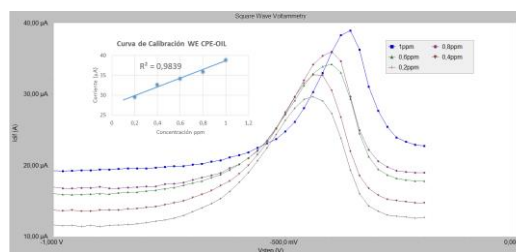


Figura 1. Electrodo de pasta de carbono (CPE) elaborado en el presente estudio.



V vs Ag/AgCl

Figura 2. Voltograma SWV con buffer acetato (pH 4.5) y concentraciones de 0,2 – 1ppm de plomo (II), electrodo de pasta de carbono como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y alambre de platino como electrodo auxiliar, coeficiente de correlación $R^2=0,984$.



3. REFERENCIAS

- [1] M. Boskabady, N. Marefati, T. Farkhondeh, F. Shakeri, A. Farshbaf y M. Boskabady, «The effect of environmental lead exposure on human health and the contribution of inflammatory mechanisms, a review,» *Environment International*, pp. 404-420, 2018.
- [2] Y. Lu, X. Liang, C. Niyungeko, J. Zhou, J. Xu y G. Tian, «A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry,» *Talanta*, vol. 178, pp. 324-338, 2018.
- [3] B. Bansod, T. Kumar, R. Thakur, S. Rana y I. Singh, «A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms,» *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 94, pp. 443-455, 2017.
- [4] HI-TECH, «HI-TECH AUTOMATIZACION S.A.,» 24 agosto 2018. [En línea]. Available: <http://www.hi-techautomatizacion.com>.
- [5] M. Zaib, M. M. Athar, A. Saeed y U. Farooq, «Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic—A review,» *Biosensors and Bioelectronics*, nº 74, pp. 895-908, 2015.

IMPLEMENTACIÓN DE MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS POR ESPECTROMETRIA DE MASAS DE ALTA RESOLUCIÓN / DILUCIÓN ISOTÓPICA EN PRODUCTOS DE LA PESCA EN EL MARCO DE UN PLAN NACIONAL DE CONTROL

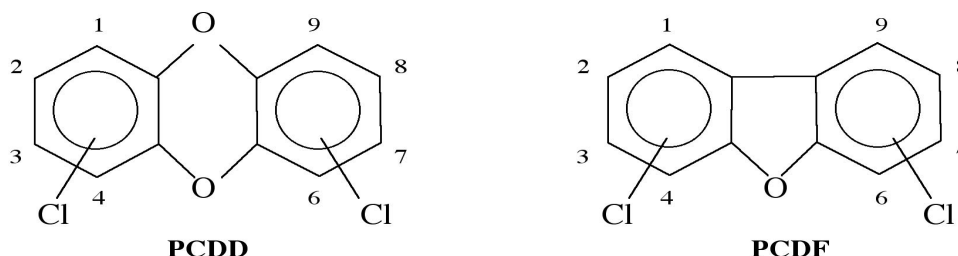
Juan Echarte, Damián Fernández, Carlos Chiacchio, Verónica Torres Leedham

Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria, Dirección General de Laboratorios y Control Técnico, Área de Control de Dioxinas, Av. Sir A. Fleming 1653 Martínez Buenos Aires B1640CSV, dioxinas@senasa.gob.ar

Introducción

Las dioxinas y furanos son los nombres comunes por los que se conocen a dos grupos de éteres aromáticos policlorados de estructura y propiedades similares que engloban un total de 210 compuestos: las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD) y los policlorodibenzo-furanos (PCDF).

Su estructura está conformada por dos anillos bencénicos unidos por uno y dos átomos de oxígeno (furanos y dioxinas respectivamente), presentando diferentes grados de cloración.



Las PCDD/Fs se caracterizan por ser muy estables térmicamente (como el caso de la tetraclorodibenzo-p-dioxina –TCDD, que se descompone a temperaturas superiores a 750°C), químicamente inertes, muy lipofílicas, difícilmente biodegradables y metabolizables. Esta alta estabilidad las convierte en contaminantes persistentes cuando son liberados al medio ambiente.

Los estudios toxicológicos han demostrado que los isómeros más tóxicos son aquellos que se encuentran clorados en las posiciones 2,3,7,8 (siendo solo 17 isómeros).

La 2,3,7,8-TCDD pertenece al grupo PCDD y es el compuesto más tóxico a la fecha sintetizado por el hombre (LD50 0.6 µg/kg en cobayos).

Además de su carácter letal, se ha demostrado en diferentes estudios la capacidad para producir cáncer, mutaciones y malformaciones fetales en diferentes animales.

Una de las principales vías de ingreso de estos compuestos en el organismo humano es a través de la ingesta oral por medio de los alimentos, por tal motivo el Servicio consideró la necesidad de implementar de su control.

En dicho contexto, la Dirección de Laboratorios generó un Área dedicada al desarrollo de la metodología, estableciendo como matriz prioritaria los productos derivados de la pesca con el fin de garantizar su inocuidad tanto para el consumo interno, como para el mercado de exportación.

Los niveles considerados como inocuos para la población, acorde a lo establecido en normativa internacional, se encuentran en el orden de las ultratrazas (pg/g o partes por trillón).

Matriz	Límite máximo (pgTEQ/g PF) UE 1259/2011	LoQ (pgTEQ/g PF) UE 644/2017
Productos de la pesca	3.5	0.7

Asimismo se requiere la capacidad de confirmación con elevados grados de certeza, por cuanto la práctica aceptada para tal fin es el análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, siendo la aproximación de nuestro laboratorio el uso de espectrómetros de alta resolución (equipos de sector magnético o doble enfoque), adecuando las capacidades a la metodología descrita por Norma EPA-1613B.

Método de análisis

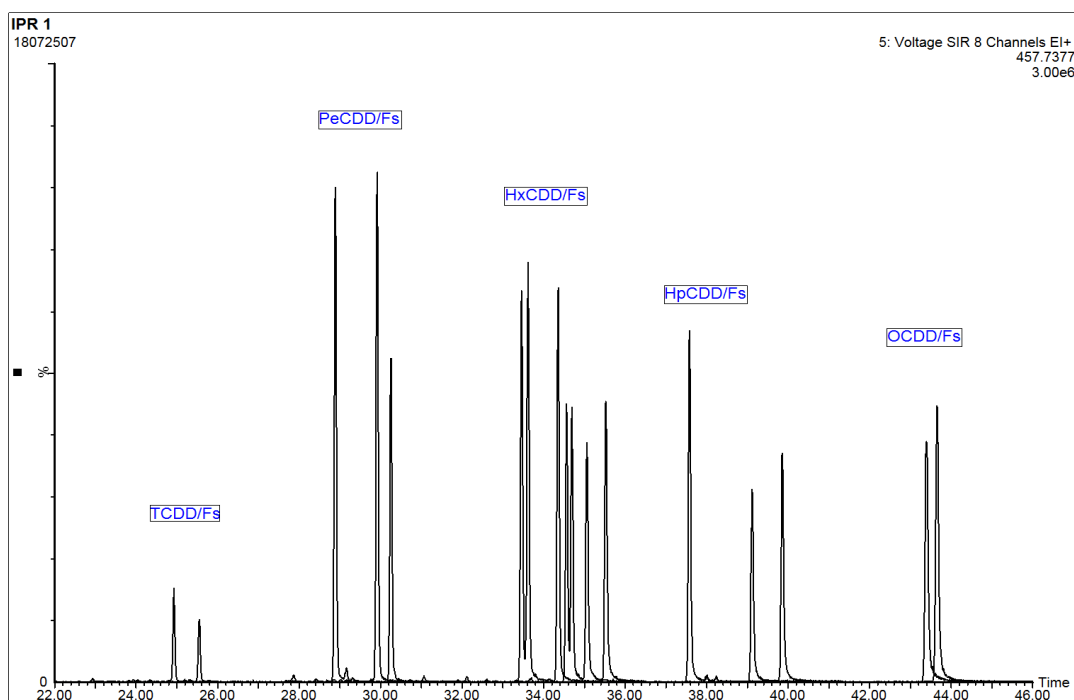
El método desarrollado e implementado consiste en un pre-tratamiento de la matriz (50g) mediante liofilización, con la finalidad de eliminar su contenido acuoso. Posteriormente se procede a la extracción de grasa (método Soxhlet) dado que allí se concentran los compuestos de interés.

A partir del extracto lipídico se procede a la purificación mediante sucesivas columnas cromatográficas manuales, comenzando con una mineralización con columna antropogénica compuesta por sílices ácidas y alcalinas, combinada con posteriores eluciones diferenciales de columnas de alúmina básica y carbón grafitado (Carbopack C). Finalmente se concentra a mínima expresión (10 µl) y se inyecta en el instrumento.

Para la determinación cuantitativa de los contaminantes, se adicionan al comienzo de la extracción compuestos análogos a los 17 analitos de interés marcados isotópicamente, y durante la concentración final, se agregan otros dos compuestos marcados para evaluar la recuperación.

Para la determinación cualitativa se utiliza el sistema espectrométrico sintonizado manualmente a 10.000 de resolución con perfluorokerosene y durante las diversas corridas, para mantener el eje de masas se utiliza una infusión constante del mismo compuesto.

Se considera confirmada la identidad de los analitos ante la aparición de picos cromatográficos dentro del rango de tiempo de relación relativo y relación de abundancia de iones (se monitorean dos masa/carga exactas para cada analito) acorde a lo indicado en Tablas 2 y 9 de la Norma EPA-1613B.



Cromatograma de muestra de verificación. Perfil de elución de tetra a octa PCDD/Fs. Grados de cloración, T: tetra, Pe: penta, Hx: hexa, Hp: hepta y O: octa / clorodibenzo-p-dioxinas y clorodibenzo-furanos.

Expresión de resultados

A efectos de poder evaluar la toxicidad de muestras con mezclas de PCDDs/PCDFs y expresarlas de una forma simple, se introdujeron los denominados Factores de Equivalencia Tóxica (TEFs). Estos asignan un factor de ponderación a la toxicidad de cada congénere evaluado, en relación al isómero más estudiado que es el 2,3,7,8-TCDD.

PCDF	WHO TEF 2005
2378 TCDF	0.1
12378 PeCDF	0.03
23478 PeCDF	0.3
123478 HxCDF	0.1
123678 HxCDF	0.1
234678 HxCDF	0.1
123789 HxCDF	0.1
1234678 HpCDF	0.01
1234789 HpCDF	0.01
OCDF	0.0003

PCDD	WHO TEF 2005
2378 TCDD	1
12378 PeCDD	1
123478 HxCDD	0.1
123678 HxCDD	0.1
1236789 HpCDD	0.1
1234678 HpCDD	0.01
OCDD	0.0003
2378 TCDD	1

Factores de equivalencia tóxica según la organización mundial de la salud en el año 2005

Al multiplicar cada una de las cantidades absolutas de cada congénere por el correspondiente factor (TEF) se obtiene un valor que sumado, representaría la cantidad de 2,3,7,8-TCDD contenida en la muestra que producirían los mismos efectos tóxicos (TEQ- Equivalentes Tóxicos).

Resultados Obtenidos

La verificación de la performance del método se realizó acorde a lo indicado en la Norma EPA-1613B.

Se estimaron la incertidumbre según los lineamientos expresados en el “Documento de orientación sobre medición de incertidumbre para laboratorios que realizan PCDD/Fs” y los límites de cuantificación de acuerdo al Reglamento UE 644/2017.

(Ver Tabla)

Evaluación de la recuperación de los compuestos marcados isotópicamente:

Compuestos marcados	CN (pg/g) PF	Rec (%)	S (%)
2378 ¹³ C TCDF	20	99.3	5.6
12378 ¹³ C PeCDF	20	102.9	7.3
23478 ¹³ C PeCDF	20	102.5	7.2
123478 ¹³ C HxCDF	20	97.8	4.7
123678 ¹³ C HxCDF	20	95.5	4.4
234678 ¹³ C HxCDF	20	96.4	3.5
123789 ¹³ C HxCDF	20	96.5	5.2
1234678 ¹³ C HpCDF	20	97.6	2.9
1234789 ¹³ C HpCDF	20	93.8	3.8
2378 ¹³ C TCDD	20	116.3	7.1
12378 ¹³ C PeCDD	20	105.4	8.3
123478 ¹³ C HxCDD	20	96.5	3.8
123678 ¹³ C HxCDD	20	96.9	3.4
1234678 ¹³ C HpCDD	20	96.8	3.9
¹³ C OCDD	40	88.5	7.7
³⁷ Cl 2378TCDD	4	83.5	0.7

Evaluación de la recuperación, incertidumbre y límite de cuantificación (LoQ) de los compuestos nativos

Compuestos nativos	CN (pgTEQ/g)	Rec (%)	S (%)	U (%)	LoQ (pg TEQ/g)
2378 TCDF	0.4	101.9	0.2	15.5	0.005
12378 PeCDF	0.6	98.5	1.0	15.1	0.007
23478 PeCDF	6	98.3	1.0	15.3	0.070
123478 HxCDF	2	102.0	1.5	18.7	0.022
123678 HxCDF	2	102.8	1.2	17.4	0.024
234678 HxCDF	2	99.8	1.0	14.8	0.024
123789 HxCDF	2	97.7	0.9	14.6	0.023
1234678 HpCDF	0.2	101.6	1.1	15.6	0.002
1234789 HpCDF	0.2	100.2	1.1	15.6	0.002
OCDF	0.012	98.4	2.1	17.3	0.0001
2378 TCDD	4	84.5	0.2	34.3	0.052
12378 PeCDD	20	98.4	1.0	15.2	0.248
123478 HxCDD	2	99.5	0.9	14.3	0.025
123678 HxCDD	2	100.5	1.1	15.5	0.024
1236789 HpCDD	2	101.7	0.9	14.8	0.023
1234678 HpCDD	0.2	100.5	1.1	15.3	0.002
OCDD	0.012	101.4	2.1	15.4	0.0001

Abreviaturas: CN concentración nominal expresada en peso fresco, Rec recuperación promedio, S desvío estándar, U incertidumbre combinada.

Conclusiones

A partir de los resultados observados se concluye que el método permite alcanzar una exactitud aceptable entorno a los Límites Máximos para PCDD/Fs permitidos por regulación en productos de la pesca así como también, Límites de Cuantificación adecuados a la práctica ($\Sigma LoQ = 0.555$ pgTEQ/g).

Actualmente se está trabajando en el desarrollo de la metodología en otras matrices alimentarias con el fin de asegurar la inocuidad y favorecer el comercio internacional.

Referencias:

Method EPA-1613B Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, Octubre 1994.

Reglamentos UE N°1259/2011 y UE N°644/2017.



EU - Guidance Document on Measurement Uncertainty for Laboratories performing PCDD/F and PCB Analysis using Isotope Dilution Mass Spectrometry. Gauthier Eppe, Alexander Schaechtele, Johannes Haedrich, Alwyn Fernandes.

**LÍQUIDO IÓNICO MAGNÉTICO COMO FASE EXTRACTANTE PARA EL
DESARROLLO DE UNA TÉCNICA DE MICROEXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO
APLICADA A LA PRECONCENTRACIÓN Y DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE
ARSÉNICO EN MIEL POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

Emiliano F. Fiorentini¹, Brenda V. Canizo¹ y Rodolfo G. Wuilloud^{1*}

1. Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUIYO-CONICET, Padre J. Contreras 1300, (5500) Mendoza, Argentina.

*email: emifranfiorentini@gmail.com; rodolfowuilloud@gmail.com

Sección del Congreso: 01 (Química Analítica)

El arsénico (As) es considerado un elemento altamente tóxico que puede estar presente en la naturaleza a bajas concentraciones, en agua, aire, suelo y alimentos. Sin embargo, las actividades industriales y algunas características hidrogeológicas particulares en ciertas regiones, hacen que los niveles de As en el medio ambiente puedan ser significativos [1]. La exposición al As afecta el sistema cardiovascular, causa hipertensión, miocardiopatías, neuropatías y efectos gastrointestinales. Además, es considerado un carcinógeno, que conduce principalmente a cánceres de piel y riñón. La mayoría de los alimentos contienen As en bajas concentraciones, generalmente por debajo de $0,25 \mu\text{g g}^{-1}$. Sin embargo, debido a sus altas tasas de acumulación en el cuerpo, es necesario regular su concentración en todo tipo de alimentos y aguas, ya que podrían representar principales rutas de exposición [2]. Se ha demostrado que diferentes xenobióticos se pueden encontrar en la miel, como resultado de las abejas que los transportan desde las flores de néctar hasta la colmena. En particular, el control de concentraciones de metales altamente tóxicos, como As, en miel y alimentos que incorporan miel en su formulación adquiere especial atención, ya que deteriora la calidad y propiedades del producto, y pone en riesgo la salud humana [3]. El MERCOSUR regula los contaminantes inorgánicos y ha establecido un límite máximo permitido para As en miel de solo $0,3 \mu\text{g g}^{-1}$ [4]. Con el fin de lograr la sensibilidad analítica suficiente para asegurar resultados exactos a tan bajas concentraciones, a menudo se requiere un paso de preconcentración antes de la detección del metal mediante la mayoría de las técnicas de detección instrumental existentes tales como la espectrometría de absorción atómica.

En el presente trabajo, se desarrolló un método de microextracción líquido-líquido dispersivo, basado en el uso de un líquido iónico magnético (MIL-DLLME) con detección directa de trazas de As en la fase extractante mediante espectrometría de absorción atómica electrotérmica (ETAAS) en muestras de miel. El procedimiento fue simple, eficiente y no requirió una etapa de centrifugación. Inicialmente, una solución al 1% (p/v) de las muestras de miel se trataron con el agente quelante 2-(5-bromo-5-piridazol)-5-dietilamino-fenol (5-Br-PADAP), para eliminar interferencias presentes en la muestra. Luego, la especie As(III) presente en la muestra se complejó con dietilditiofosfato de amonio (DDTP) a pH ultra-ácido proporcionado por una solución 3 mol L⁻¹ de HCl, seguido de la extracción del analito quelado con el MIL tetracloroferrato(III) de trihexil(tetradecil)fosfonio ([P_{6,6,6,14}]FeCl₄) y acetonitrilo como dispersante. La fase de MIL conteniendo el analito se separó usando el campo magnético proporcionado por un imán. Posteriormente, se inyectó una alícuota de la fase de MIL directamente en el horno de grafito de ETAAS (Figura 1). En condiciones experimentales óptimas, se obtuvo una eficiencia de extracción del 99% y un factor de mejora de la sensibilidad de 110. El límite de detección (LOD) fue de 12 ng L⁻¹ de As y una desviación estándar relativa (RSD) de 3.9% (para solución de As de 1 µg L⁻¹ y n = 10), calculado a partir de la altura del pico de las señales de absorbancia. Este trabajo informa la primera aplicación del MIL [P_{6,6,6,14}]FeCl₄ junto con la técnica DLLME, para la determinación directa en la fase extractante de As en diferentes muestras de miel.

Referencias

- [1] L.B. Escudero, E.M. Martinis, R.A. Olsina, R.G. Wuilloud, Arsenic speciation analysis in mono-varietal wines by on-line ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction, *Food Chem.* 138(1) (2013) 484-490.
- [2] G.F. Nordberg, B.A. Fowler, M. Nordberg, *Handbook on the Toxicology of Metals*, Academic press 2014.
- [3] Ž. Bargańska, M. Ślebioda, J. Namieśnik, Honey bees and their products: Bioindicators of environmental contamination, *Crit Rev Environ Sci Technol.* 46(3) (2016) 235-248.
- [4] Ministerio de Salud de Argentina, Brasil, Paraguay y Uruguay. Reglamento Técnico Mercosur sobre límites máximos de contaminantes inorgánicos en alimentos (Res N° 12/11), 10-1 (2011).

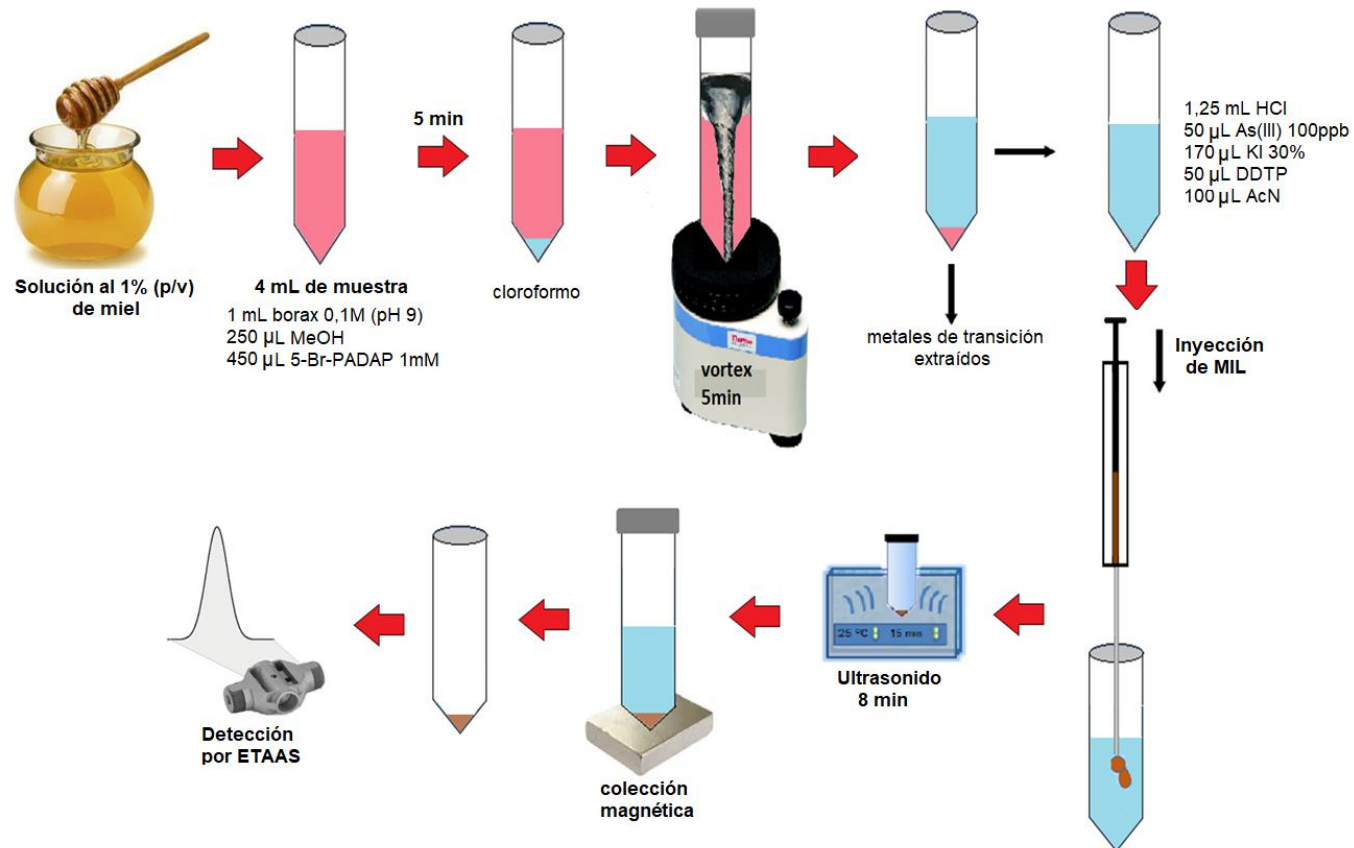


Figura 1. Esquema metodológico para la preconcentración y determinación de As en muestras de miel.

ESTUDIO PRELIMINAR DE LA TITULACION CONDUCTIMETRICA PARA LA
DETERMINACION DE LA CAPACIDAD ACIDA DE INTERCAMBIO DEL NAFION®
115

María José Lavorante¹ y Erica Alenjanra Ramirez Martinez²

¹Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa. Dirección: San Juan Bautista de La Salle 4397, Villa Martelli, Provincia de Buenos Aires, Argentina (B1603LO). mjlavorante@gmail.com o mlavorante@citedef.gob.ar.

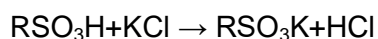
²Facultad de Ingeniería del Ejército. Universidad de la Defensa. Dirección. Av. Cabildo 15, C.A.B.A., Argentina (C1426AAA)

1. Introducción

La titulación conductimétrica es una técnica analítica que se basa en la medición de los cambios de conductancia, de una muestra bajo análisis, luego del agregado de porciones pequeñas e iguales de titulante. La adición se realiza a un establecido período de tiempo y seguidamente, agitación para alcanzar la homogeneidad del sistema. Con los datos de conductividad se construye una representación gráfica en función de la cantidad total de titulante agregado.

La aplicación-uso de la titulación conductimétrica tuvo un comienzo difícil ya que, por ejemplo, debía realizarse en un cuarto, aislado completamente de ruidos, para poder detectar con un teléfono, el punto de equilibrio. (1) Con los avances tecnológicos y las mejoras incorporadas en los dispositivos de medición, fue ganando terreno y hoy su campo de aplicación se ha incrementado considerablemente. Se utiliza para cuantificar la densidad de carga de biomoléculas empleadas como polielectrolitos. (2) En la industria del papel, para evaluar sus propiedades mecánicas (3). También se emplea para la determinación de la cantidad de grupos carboxilo presentes en la superficie de materiales magnéticos empleados en procesos de separación (4). En el análisis del contenido total de grupos ácidos en fibras de algodón. (5) En la caracterización de polímeros hiperramificados, cuyo potencial uso se centra como agente aglutinante para la administración de fármacos. (6) Como técnica simple y de menor costo para la obtención del grado de desacetilación del quitosano; polisacárido lineal que posee una amplia aplicación en la industria farmacéutica y textil, entre otras. (7)

En este trabajo se propone el uso de la titulación conductimétrica, para la determinación de la capacidad de intercambio iónico del Nafion® 115. La reacción química que se llevará a cabo:



Donde R representa el copolímero de la membrana. La capacidad de intercambio iónico es una propiedad de importancia que da una medida del número de iones fijos

por unidad de peso de polímero seco y los tiempos mínimos para su determinación son de aproximadamente 50 horas. (8)

2. Materiales y Métodos

2.1. Muestra de Nafion® 115.

Se emplearon muestras de membrana de Nafion® 115, de 40 mm x 15 mm. A cada una, se le determinó su masa utilizando una balanza analítica (Denver Instrument APX-200; Max 200 g; d=0.1 mg) con el objeto de calcular el volumen de KCl 0.182 M necesario para intercambiar todos los iones intercambiables. (9-10)

2.2. Análisis de la Cinética.

En un vaso de precipitado se colocan 70 mL de agua destilada junto con el volumen calculado de KCl (obtenido en el apartado anterior), para una dada muestra, que se agrega mediante una bureta clase A (IVA, certificado número A-03815, número de serie 006-01-08, tolerancia ± 0.02 mL, incertidumbre ± 0.02 mL, K=2). Esta solución se agita mediante agitador magnético (Decalab S.R.L. Fbr stir, 2000 R.P.M) durante 45 minutos. Luego el vaso de precipitado se coloca en un termostato (Lauda Alpha RA 8) hasta alcanzar la temperatura de trabajo de 19.0 ± 0.1 °C (30 minutos). Para medir la conductividad del sistema, se emplea un conductímetro Eutech Instrument Pte. Ltd/Oakton Instrument CON 510 (k = 1). Dentro del vaso, además de la sonda de conductividad se coloca, un sistema de burbujeo, que está conformado por una pipeta plástica de 2 mL, conectada a la línea de gas nitrógeno, para asegurar la agitación durante toda la determinación. El flujo de nitrógeno es controlado mediante un caudalímetro (Cole-Palmer Mass Control System 0-500 SCCM) a 0.229 g/min (Standard Cubic Centimeter/Minute N₂ at 25 °C y 14.6696 PSIA). Por último se coloca la muestra de membrana y cada minuto se registra la conductividad, durante 150 minutos.

2.3. Titulación Conductimétrica.

En un vaso de precipitado se colocan 70 mL de agua destilada y la muestra de Nafion® 115. Este sistema se coloca dentro del termostato hasta alcanzar la temperatura de trabajo y luego se colocan la sonda de conductividad y el sistema de burbujeo (como se ha indicado en el punto anterior). La bureta clase A se utiliza para agregar un volumen fijo de KCl 0.182 M, a un establecido período de tiempo, luego del cual la conductividad de la solución se mide y registra.

Resultados

3.1. Cinética.

El estudio de la cinética permite conocer la forma en que la reacción ocurre y cuanto tiempo lleva. Los resultados obtenidos para tres muestras se presentan en la figura 1.

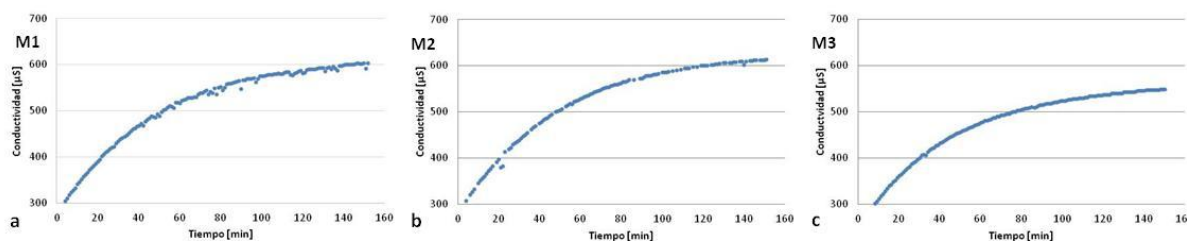


Figura 1. Conductividad en función del tiempo.

De la ecuación que conecta la velocidad con la concentración puede obtenerse el tiempo de vida medio. (9) En la figura 2 se presentan las ecuaciones obtenidas y en la tabla 1 los valores del parámetro.

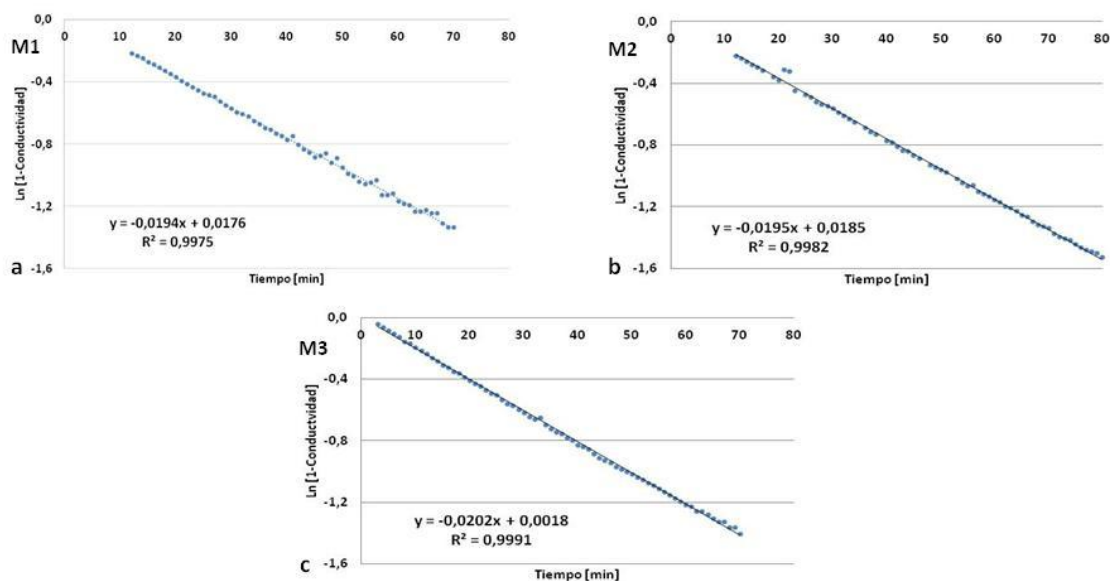


Figura 2. Ecuación de la velocidad aplicada a los datos de conductividad obtenidos en función del tiempo.

Tabla 1. Muestra, masa, constante de velocidad y tiempo de vida medio.

Muestra	Masa (g)	Constante de velocidad (min^{-1})	Tiempo de vida medio (min)
M1	0,1468	0,0194	35,73
M2	0,1539	0,0195	35,55
M3	0,1246	0,0202	34,31
		Promedio	35,20

El tiempo de vida medio se emplea como intervalo de tiempo en el cual se realizan los agregados de KCl en la técnica de titulación.

3.2. Titulación Conductimétrica.

Del punto de intersección de las dos líneas que surgen, de la representación gráfica de la titulación conductimétrica, se puede obtener la capacidad de intercambio iónico del material analizado. La figura 3 muestra los resultados obtenidos para el tiempo de vida medio (a y b) y un tiempo menor (c y d) y en la tabla 2 los resultados.

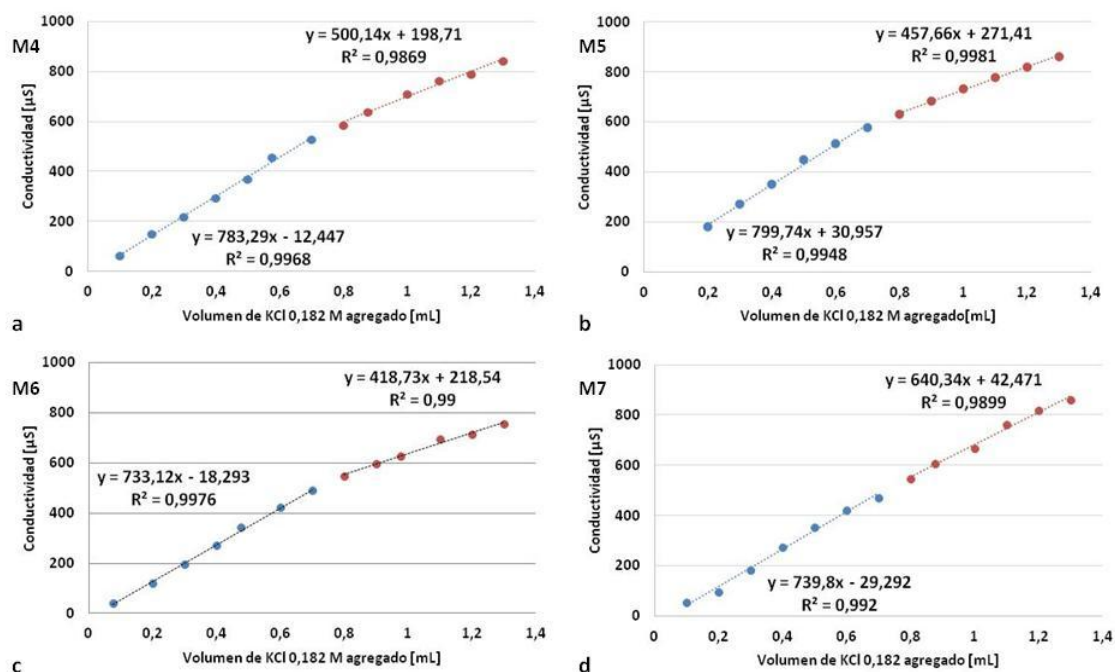


Figura 3. Titulación conductimétrica luego de la adición de KCl 0.182 M cada a y b) 36 minutos y c y d) cada 25 minutos.

Tabla 2. Muestra, masa, tiempo empleado y capacidad ácida total.

Muestra	Masa (g)	Tiempo empleado (min)	Capacidad de Intercambio Iónico (meq/g)
M4	0,1549	36	0,876
M5	0,1553	36	0,824
M6	0,1574	25	0,871
M7	0,1579	25	0,832
Promedio			0,851

Conclusiones

Los valores típicos propuestos por el fabricante del Nafion[®] 115 para la capacidad ácida disponible es 0,9 meq/g y para la capacidad ácida total es entre 0.95 a 1.01 meq/g. Se seguirá trabajando en los pasos que conforman la técnica de titulación conductimétrica para mejorar los resultados. Sin embargo, queda en evidencia que conociendo la cinética de reacción y haciendo uso de la titulación, se pueden reducir apreciablemente los tiempos de la determinación, a 7 horas.

Referencias

- (1) Vogel, A.I., (1969), *Química Analítica Cuantitativa*, Buenos Aires, Argentina. Ed. Kapelusz.
- (2) Farris, S.; Mora, L.; Capretti, G. y Piergiovanni, L. (2012). Charge density quantification of polyelectrolyte polysaccharides by conductometric titration: an analytical chemistry experiment. *Journal of Chemical Education*. DOI: 10.1021/ed200261w.
- (3) Fardim, P.; Holmbom, B.; Ivaska, A. y Karhu, A. (2002). Critical comparison and validation of methods for determination of anionic groups in pulp fibres. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. DOI: 10.3183/npprj-2002-17-03-p346-351.
- (4) Liu, Z.; Ding, Z.; Yao, K.; Tao, J.; Du, G.; Lu, Q.; Wang, X.; Gong, F. y Chen, X. (2003) Preparation and characterization of polymer-coated core-shell structured magnetic microbeads. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. DOI: 10.1016/S0304-8853(03)00230-0.
- (5) Fras, L.; Johansson, L.; Stenius, P.; Laine, J.; Stana-Kleinschek, K. y Ribitsch, V. (2005) Analysis of the oxidation of cellulose fibre by titration and XPS. *Colloids and Surfaces A*. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.01.035.
- (6) Kainthan, R.; Gnanamani, M.; Ganguli, M.; Ghosh, T.; Brooks, D.; Maiti, S. y Kizhakkedathu, J. (2006) Blood compatibility of novel water soluble hyperbranched polyglycerol-based multivalent cationic polymers and their interaction with DNA. *Biomaterials*. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2006.06.021.
- (7) dos Santos, Z.; Caroni, A; Pereira, M.; da Silva, D. y Fonseca, L. (2009) Determination of deacetylation degree of chitosan: a comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis. *Carbohydrate Research*. DOI: 10.1016/j.carres.2009.08.030.
- (8) Park, J., (2012), *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*, Capítulo 6, New York, London, Springer.
- (9) Lavorante, M. y Franco, J. (2017) Conductometric titration as a technique to determine variation in conductivity in perfluorosulfonic acid materials for fuel cells and electrolyzers. DOI: 10.1007/s40095-017-0230-z.
- (10) Lavorante, M. y Franco, J (2017) Conductometric titration for the prediction of conductivity in solutions with polymeric membranes. DOI: 10.11989/JEST.1674-862X.70816017.

DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE FÓSFORO EN ACEROS AL CARBONO Y DE BAJA ALEACIÓN POR ICP-OES

H. Lozano ⁽¹⁾, N. Hatamleh ⁽¹⁾, A. Iglesias ⁽¹⁾, M.M. Puelles ⁽¹⁾

(1) Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Av. Gral paz 5445, San Martín, Buenos Aires, Argentina. hlozano@inti.gob.ar

Introducción

El acero es toda aleación de hierro y carbono forjable con contenido de carbono menor al 1.70%. A menudo, se agregan cantidades variables de otros elementos metálicos y no metálicos para modificar sus características físicas y químicas, como su tenacidad, dureza o resistencia al desgaste, entre otras. Sin embargo, algunos elementos presentes como impurezas, como el azufre y el fósforo, pueden contribuir de manera indeseable a las propiedades de la aleación, por lo que es deseable que su contenido sea mínimo ⁽¹⁾.

La presencia de fósforo en aceros contribuye a su heterogeneidad, y a aumentar su fragilidad y posibilidad de rotura, por lo que la mayoría de las regulaciones y normativas establecen que su contenido debe estar por debajo del 0.030%. Debido a su efecto negativo, la determinación precisa del contenido de fósforo en aceros es de gran importancia para asegurar la calidad de los mismos ⁽¹⁾⁽²⁾.

Entre los métodos tradicionales de determinación de fósforo por vía húmeda se incluye el método alcalimétrico. En el mismo, la muestra de acero es digerida por una mezcla ácida, y el fósforo es oxidado a ortofosfato. Posteriormente, el ortofosfato es precipitado como ácido molibdofosfórico, el cual es filtrado y redissuelto en un exceso medido de álcali valorado. La solución resultante es luego valorada con una solución de ácido de concentración conocida ⁽³⁾⁽⁴⁾. A mayor contenido de fósforo en la muestra, menor será el volumen requerido de ácido para la neutralización. El método es fuertemente dependiente del operario y requiere de extremo cuidado en las condiciones operativas del mismo (control de temperatura, agitación, tiempo de envejecimiento del precipitado, entre otros). Dependiendo de las condiciones experimentales y del contenido de fósforo del acero, la repetibilidad, expresada como desvío estándar relativo, puede estar en el orden del 5%-20% ⁽³⁾.

Como alternativa, es posible la determinación de elementos no metálicos como el fósforo por espectroscopía de emisión por plasma inductivamente acoplado, ICP-OES, si se eligen las condiciones de emisión y las longitudes de onda adecuadas. El hierro, elemento mayoritario presente en los aceros, interfiere espectroscópicamente con el fósforo. El cobre, que a menudo está presente en los mismos en concentraciones de hasta el 1%, también presenta interferencias ⁽⁵⁾.

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un método para cuantificar el contenido de fósforo en aceros al carbono y de baja aleación por ICP-OES, evaluar y minimizar estas interferencias en el análisis, determinar la veracidad del método a partir de la cuantificación de fósforo en Materiales de Referencia Certificados (MRC) y estimar su precisión.

Experimental

Se ensayaron distintos MRC de aceros al carbono y de baja aleación, con contenidos variables de fósforo (de 0.003% a 0.046%). Las muestras fueron digeridas con HNO₃ (3:5) en manta calefactora hasta digestión total. Posteriormente, se oxidó el

carbono de la muestra mediante el agregado de HClO_4 y se calentó hasta formación de sales perclóricas. Las sales se redisolviéron en agua, se filtraron para eliminar el silicio presente en los aceros y fueron llevadas a volumen en matrás aforado.

Se prepararon las soluciones de calibración a partir de la digestión de muestras de hierro puro de bajo fósforo tratadas de forma idéntica a los MRC, a las que se les agregaron cantidades variables de solución estándar de fósforo. Se evaluó el efecto interferente del cobre mediante la preparación de soluciones de hierro y cobre con concentraciones conocidas de fósforo y cobre.

La determinación en las soluciones resultantes se realizó con un equipo ICP-OES Marca Perkin Elmer Modelo 7300DV, equipado con generador de radio frecuencia, antorcha de cuarzo, nebulizador Cross-Flow, cámara de nebulización Schott y bomba peristáltica. Se variaron las condiciones de medición y procesamiento de datos para optimizar el espectro de emisión y minimizar la interferencia de hierro y cobre.

Resultados

El ataque con la mezcla $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ es efectivo para la digestión total de aceros al carbono y de baja aleación.

Se pudo cuantificar de manera exitosa fósforo en cinco MRC con mediciones dentro de las incertidumbres informadas en los certificados de los MRC.

Se evaluó la performance del método y su aptitud para el propósito requerido, teniendo en cuenta la veracidad, la precisión, el efecto de los elementos interferentes y la incertidumbre estimada. Se evaluó el límite superior del contenido de cobre presente en el acero para la aplicabilidad del método.

Se compararon los valores obtenidos por ICP-OES con los obtenidos por el método alcalimétrico, y no se obtuvieron diferencias significativas para la determinación.

Conclusiones

El método desarrollado es apto para la determinación de fósforo en aceros al carbono y de baja aleación, y ofrece una alternativa más rápida y precisa frente a la determinación por el método alcalimétrico. El cobre es un interferente importante y su concentración debe ser estimada antes de realizar la determinación.

Referencias

- (1) Manufactura, ingeniería y tecnología, Kalpakjian, Pearson Educación, 2002.
- (2) Metalurgia general, Volumen 2, F. R. Morral, Reverté, 1985.
- (3) ASTM E350-18, Standard Test Methods for Chemical Analysis of Carbon Steel, Low-Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron.
- (4) Miller, Jorge Alberto. (1945). Determinación del fósforo en los aceros. (Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires)
- (5) Xu et al, Applied Spectroscopy, Volume 37, Number 2, 1983.

METROLOGÍA QUÍMICA EN ARGENTINA: PUREZA DE BIFTALATO DE POTASIO

A. Iglesias, N. Hatamleh, H. Lozano, M.M. Puelles

Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Av. Gral paz 5445, San Martín, Buenos Aires, Argentina. aiglesias@inti.gob.ar

Introducción

El Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) es también designado por ley 19511/72 como el Instituto Nacional de Metrología de la Argentina. Dado que la capacidad de medir condiciona la equidad en el comercio, el cuidado de la salud, la preservación del ambiente, la producción Industrial y el desarrollo de la ciencia, es importante la constante evaluación y mejora de las mediciones mediante comparaciones con otros institutos metrológicos y auditorias de pares.

En este aspecto, los materiales puros son muy importantes para la trazabilidad en metrología química, y el estudio de materiales puros y las comparaciones siempre fueron actividades importantes en los grupos de trabajo de electroquímica y química inorgánica.

Debido a que la obtención del título de un ácido se realiza casi exclusivamente por métodos de titulación y para estas mediciones el material de referencia más utilizado es el biftalato de potasio, se participó de una intercomparación entre institutos metrológicos que involucró a 12 países en la determinación de la pureza de una muestra de biftalato de potasio, organizada por el Consultative Committee for Amount of Substance CCQM del Bureau International des Poids et Mesures BIPM (CCQM-K34.2016).

Esta comparación evalúa las capacidades de medición del instituto en la obtención del título de materiales de referencia de alta pureza y refuerza las capacidades de calibración y medición del instituto. El hecho de obtener buenos resultados en esta medición se traduce en un buen desempeño en la titulación de ácidos débiles y la potencial capacidad del INTI para diseminar dicha capacidad.

Experimental

Se eligió como método de cuantificación titulación potenciométrica empleando como titulante una solución valorada de hidróxido de sodio.

La titulación fue llevada a cabo mediante el empleo de un potenciómetro marca Metrohm modelo Titrando 852. La bureta fue calibrada descargando 10 veces un volumen fijo de titulante, similar al empleado para alcanzar el punto final en la titulación, y obteniendo luego su masa por pesada del volumen descargado. De esta manera se pudo calcular la densidad de la solución para convertir en masa el volumen de punto final obtenido en la titulación.

Diez titulaciones independientes fueron llevadas a cabo variando la masa de biftalato de potasio empleada así como también la concentración de hidróxido de sodio, los analistas y los días en que se realizaron las mediciones. En todos los casos el biftalato

de potasio fue secado por 2 horas a 110°C y las masas fueron corregidas por flotabilidad.

Para valorar las soluciones de hidróxido de sodio se utilizó un material de referencia certificado NIST 84L brindándole de esta manera trazabilidad al título de dichas soluciones.

Resultados

Los resultados obtenidos fueron repetitivos, se obtuvo una precisión expresada como Desviación Standard Relativa de 0,019% para las diez determinaciones. El valor de medición para pureza de biftalato de potasio informado por INTI fue 4.8959 ± 0.0030 mol/kg. La comparación de este resultado con el valor de referencia obtenido por conceso del interlaboratorio 4.89615 ± 0.00025 mol/kg permite calcular un valor para el grado de equivalencia de -0.08 altamente satisfactorio para evaluar la exactitud de la medición de INTI.

Si bien la incertidumbre asociada fue alta (0.06%), este valor está asociado a la metodología empleada en INTI (titulación potenciométrica) en contraposición al resto de los institutos metrológicos participantes que emplearon titulación coulombimétrica.

Conclusiones

La titulación potenciométrica resultó ser un método efectivo para la medición de pureza de ácidos pero con una incertidumbre asociada mucho mayor a la obtenida al emplear un método coulombimétrico.

La participación en la intercomparación permitió evaluar las capacidades y los métodos empleados en la determinación del título de materiales de alta pureza. El hecho de haber obtenido buenos resultados indica un buen desempeño en la determinación de la pureza de ácidos débiles en estado sólido y brinda al INTI una nueva capacidad de medición y la posibilidad de diseminarla a laboratorio de campo.

Referencias

- (1) Report of the CCQM-K34.2016 – Assay of potassium hydrogen phthalate.
- (2) Koltoff, Meehan, Sandell y Bruckenstein, Análisis Químico Cuantitativo, 6^{ta} edición.

Sección: Química Analítica

**NUEVA METODOLOGIA PARA LA DETERMINACION DE PLOMO MEDIANTE
FLUORESCENCIA MOLECULAR EN MUESTRAS DE MIEL**

María Carolina Talio^b, Vanesa Muñoz^b, Mariano Acosta^a, Liliana P. Fernández^{a,b}

^a Área de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia,
Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina

^b Instituto de Química de San Luis (INQUISAL-CONICET),
Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina.

Introducción:

La miel es un producto alimenticio natural elaborado por las abejas a partir del néctar de las flores que posee numerosas propiedades terapéuticas y nutricionales. Argentina se presenta como el tercer país productor de miel en el mundo. Sin embargo, su consumo interno no es tan alto y la mayor parte se exporta [1]. Por esta razón, es de vital importancia ampliar los controles relacionados a la presencia de contaminantes ambientales (fundamentalmente metales pesados y pesticidas) para garantizar la calidad del producto [2].

Entre los posibles metales tóxicos presentes en la miel, se debe prestar especial atención al plomo. Dicho metal ha sido clasificado por la IARC como carcinogéno para humanos (Grupo 1) [3]. Pb(II) circula en el torrente sanguíneo y se acumula en tejidos y huesos. La barrera hematoencefálica es relativamente impermeable al plomo, pero existe un alto riesgo de acumulación en cerebro y en sistema nervioso central, lo que puede causar neurodegeneración [4]. Los niños son particularmente vulnerables, evidenciándose una relación directa entre las concentraciones elevadas del metal en sangre y una marcada disminución en el coeficiente de intelectual (CI) y funciones cognitivas [5].

Dentro de las metodologías analíticas utilizadas para la determinación de Pb podemos mencionar: espectrometría de absorción atómica con atomización electrotrémica, emisión atómica mediante plasma acoplado inductivamente o espectrometría de masa [6, 7]. Sin embargo, en numerosos casos las bajas concentraciones del analito son incompatibles con la sensibilidad instrumental. Sumado a esto, los costosos insumos instrumentales y el mantenimiento de los mismos constituyen una limitación importante para los laboratorios de control. La aplicación de métodos luminiscentes para determinar trazas de plomo ha mostrado importantes ventajas analíticas como: elevada sensibilidad, selectividad adecuada y amplio intervalo dinámico cuando se han asociado a etapas de separación/preconcentración/sensibilización [8,9].

El objetivo del presente trabajo es proponer una nueva metodología luminiscente como alternativa a las espectroscopias atómicas tradicionales para el monitoreo de Pb(II) en miel.

Resultados:

La determinación fluorimétrica de plomo se basa en la formación de un complejo de asociación ternaria con 8-hidroxiquinolina (8-HQ) y o-fenantrolina (o-phen) asociado a una etapa previa de sensibilización con la sal biliar colato de sodio (NaC). La determinación de Pb(II) se llevó a cabo mediante fluorescencia molecular a $\lambda_{em} = 360$ nm ($\lambda_{exc} = 250$ nm), evidenciándose un fenómeno de quenching fluorescente.

Entre los parámetros experimentales que influyen sobre la emisión fluorescente, se optimizaron: las concentraciones de los reactivos complejantes, concentración y naturaleza del tensoactivo, concentración y naturaleza del buffer, pH de formación del complejo y orden de adición de los reactivos.

En las condiciones óptimas de trabajo, se logró un LOD de $0,035 \mu\text{g L}^{-1}$ y un LOQ $0,105 \mu\text{g L}^{-1}$, con un intervalo de linealidad de $0,105$ a $51,80 \mu\text{g L}^{-1}$. Asimismo, se investigó la tolerancia a potenciales interferentes con resultados satisfactorios.

La metodología propuesta se aplicó a la determinación de trazas de Pb(II) en muestras de miel comercializadas en San Luis (Argentina). La [Tabla 1](#) muestra las concentraciones del analito halladas y sus correspondientes coeficientes de varianza. La reproducibilidad fue evaluada replicando cuatro veces el procedimiento propuesto, para cada uno de los niveles de sobreagregado.

Tabla 1: Concentraciones de Pb(II) en muestras de miel comercializadas en San Luis (Argentina).

Muestra	Pb(II) encontrado \pm CV ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb(II) encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
1	$0,122 \pm 0,01$	1,238
2	$0,171 \pm 0,03$	1,779
3	$0,213 \pm 0,08$	1,790
4	$0,249 \pm 0,04$	2,530
5	$0,109 \pm 0,04$	1,121

- 1: Miel orgánica A (Multiflora: chañar, piquillin y algarrobo blanco).
- 2: Miel orgánica B (Multiflora: melilotus, chilca, usillo y jarilla).
- 3: Multiflora: no especificada.
- 4: Multiflora: no especificada.
- 5: Monoflora: algarrobo blanco.

Conclusiones:

La metodología propuesta representa una alternativa adecuada para la determinación y monitoreo de Pb(II) con bajo costo operativo, simplicidad instrumental y empleo de solventes no contaminantes del medioambiente. Las muestras de mieles producidas y comercializadas en San Luis (Argentina) fueron exitosamente analizadas con recuperaciones cercanas al 100%. La importancia del monitoreo de metales pesados como biomarcadores de contaminación y la necesidad de regulación de los mismos es de suma importancia ya que la exposición a estos puede afectar negativamente la salud humana.

Referencias:

- [1] <http://supercampo.perfil.com/2018/02/argentina-en-el-podio-de-los-productores-de-miel/> Access on November 25, 2018.
- [2]. Alvarez, A.R., Salomon, V.M., Borelli R.S., Maldonado, L.M. Contenido de metales pesados en miel del noroeste argentino. INTA, 2018.
- [3] Agency for Research on Cancer (IARC). Agents reviewed by the IARC monographs: volumes 1-100A. Lyon: IARC; 2009.14; Järup, 2003.
- [4] Martinello, M., Dainese, N., Manzinello, C., Borin, A., Gallina, A & Mutinelli, F. (2017). Retrospective evaluation of lead contamination in honey from 2005 to present in northeastern Italy and future perspectives in the light of updated legislation. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 9(3), 198-202.
- [5] White, L.D., Cory-Slechta, D.A., Gilbert, M.E., Tiffany-Castiglioni, E., Zawia, N.H., Virgolini, M.A., Rossi-George, S.M., Lasley, Y.C., Qian, M., Riyaz Basha, D., (2007). New and evolving concepts in the neurotoxicology of lead. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 15, 1-27.
- [6] Chudzinska, M. & Baralkiewicz. D., (2011). Application of ICP-MS method of determination of 15 elements in honey with chemometric approach for the verification of their authenticity. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 2741-2749.
- [7] Louppis, A.P., Karabagias, I.K., Kontakos, S., Kontominas, M.G & Papastephanou, C., (2017). Botanical discrimination of Greek unifloral honeys based on mineral content in combination with physicochemical parameter analysis, using a validated chemometric approach. *Microchemical Journal*, 135, 180-189.
- [8] Talio, M.C., Alesso, M., Acosta, M., Acosta, M.G. & Fernández, L.P., (2014). Sequential determination of lead and cobalt in tap water and foods samples by fluorescence, *Talanta*, 127, 244–249.
- [9] Talio, M.C., Kaplan, M., Acosta, M., Gil, R., Luconi, M. & Fernández, L.P., (2015). New room temperature coacervation scheme for lead traces determination by solid surface fluorescence. Application to wines produced in Argentina. *Microchemical Journal*, 123, 237-242.

Sección: Química Analítica

PRECONCENTRACIÓN EN LINEA DE ÁCIDO TOLFENÁMICO EN MINICOLUMNAS DE NANOTUBOS DE CARBONO CON DETECCIÓN ESPECTROFLUORIMÉTRICA

Vanessa Muñoz^{ab}, Carolina Talio^{ac} Raúl Gil^{ad}, Liliana P. Fernández^{a,d}

^a Instituto de Química de San Luis INQUISAL, CONICET

^b Área de Química Física, ^c Área de Química General e Inorgánica, ^d Área de Química Analítica

Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina.

INTRODUCCIÓN:

El ácido tolfenámico, ácido 2 - [(3-cloro-2-metilfenil) amino] benzoico (TOL), derivado del ácido antranílico, es un medicamento antiinflamatorio no esteroideo (AINE) [1,2], el cual es utilizado en la medicina tanto para seres humanos como en uso veterinario [2,3].

Desde el punto de vista medioambiental, los productos farmacéuticos, sus metabolitos y productos de degradación en medios acuáticos pueden alterar el equilibrio de los ecosistemas [5,6]; estos residuos tóxicos han sido identificados incluso en agua potable tratada [7] y agua de mar [8].

Si bien existen varios métodos analíticos para la determinación de TOL, incluyendo titrimétrico [9], espectrofotométrico [10], espectrofluorimétrico [11], muchas veces las sensibilidades instrumentales no resultan adecuadas para las bajas concentraciones del analito. La preconcentración sigue siendo un paso fundamental para lograr resultados de calidad analítica.

La metodología propuesta se basa en el efecto de quenching de TOL sobre seroalbúmina bovina (BSA) y utiliza un sistema de inyección en flujo (FI) para la preconcentración en línea de TOL sobre minicolumnas de nanotubos de carbono antes de la detección fluorescente.

RESULTADOS:

Debido a que la fluorescencia de TOL es escasa, se realizaron varios ensayos con diferentes fluoróforos (8-hidroxiquinolina, BSA, eosina, rodamina, entre otras) siendo TOL-BSA el sistema que mostró un comportamiento de quenching (λ_{exc} 240 nm; λ_{em} 380 nm). Se estudiaron y optimizaron los parámetros del sistema (pH, concentración de reactivos, concentración y naturaleza de buffer utilizado).

El efecto quenching causado por TOL sobre la emisión fluorescente de BSA fue descrito por la ecuación de Stern-Volmer [12], siendo el valor de la constante obtenida bajo las condiciones óptimas (K_{SV}) de $1,8 \times 10^7$ L mol⁻¹. Se realizaron estudios

a diferentes temperaturas (25, 30, y 38°C) para definir el mecanismo de quenching, observando un aumento de K_{sv} con el aumento de la temperatura, poniendo en evidencia un mecanismo de *quenching* estático.

En los estudios en línea, para lograr la preconcentración selectiva del analito, se introdujo una mini columna de nanotubos de carbono (CNT) activados en una mezcla de $H_2SO_4:HNO_3$ (50:50) 2 meq mL^{-1} . Adicionalmente, se obtuvo un beneficioso efecto de mejora en la velocidad de muestreo.

Se estudiaron y optimizaron los factores que influyen en el análisis FI (naturaleza y concentración del eluyente, velocidad de flujo, volumen de inyección de muestra, entre otros). En condiciones experimentales óptimas, se evidenció una tolerancia adecuada con un LOD de $0,19 \mu g L^{-1}$, un LOQ de $0,58 \mu g L^{-1}$ y una velocidad de muestreo de 30 muestras h^{-1} . La nueva metodología se aplicó con éxito en la determinación de TOL en muestras ambientales enriquecidas con recuperaciones cercanas al 100% (**Tabla 1**).

Tabla 1: Determinación de TOL en muestras de aguas empleando la metodología propuesta.

Muestras*	TOL adicionado ($\mu g L^{-1}$)	TOL encontrado ($\mu g L^{-1}$)	R% ^a
1	0,00	0,002	-
	0,05	0,055	110,0
	0,20	0,209	104,5
2	0,00	0,003	-
	0,05	0,048	96,0
	0,20	0,211	105,5
3	0,00	0,011	-
	0,05	0,067	112,0
	0,20	0,206	103,0

(*) 1: Agua de grifo; 2: Efluente de fábrica; 3: Efluente farmacéutico.

(a) % Recuperación

CONCLUSIÓN:

Una nueva metodología FI es propuesta para la cuantificación de TOL, basada en el efecto quenching de la emisión fluorescente sobre BSA. En condiciones experimentales óptimas, el sistema TOL-BSA mostró un valor de K_{sv} de $1 \times 10^7 L mol^{-1}$. Se empleó una minicolumna rellena con CNT para la separación selectiva/preconcentración del analito. Los parámetros de FI fueron estudiados y optimizados, permitiendo la determinación de 30 muestras h^{-1} . La metodología propuesta se aplicó a la cuantificación de TOL en muestras de agua potable y ambiental. Esta metodología representa una herramienta analítica útil para el monitoreo de TOL en las muestras estudiadas, con elevada sensibilidad, selectividad adecuada y potencial para ser aplicado en laboratorios de control de calidad farmacéutica.

Referencias:



- [1] X. Liu, M. Abdelrahim, A. Abudayyeh, P. Lei, S. Safe, The nonsteroidal anti-inflammatory drug tolfenamic acid inhibits BT474 and SKBR3 breast cancer cell and tumor growth by repressing erbB2 expression, *Mol. Cancer Ther.*, 8 (2009) 1207-17.
- [2] P. Sidhu, M. Landoni, F. AliAbadi, P. Lees, Pharmacokinetic and pharmacodynamic modelling of marbofloxacin administered alone and in combination with tolfenamic acid in goats, *Vet. J.*, 184 (2010) pp. 219-229.
- [3] B. Monteiro Steagall, B Steagall Lascelles, Systematic Review of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drug-Induced Adverse Effects in Dogs, *J. Vet. Intern. Med.*, 27 (2013), pp. 1011-1019.
- [5] C.G. Daughton and T.A. Ternes, Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environ. Health. Perspect.*, 107 (1999) pp. 907-938.
- [6] M.A. De Loera -González, S.H. Sánchez Rodríguez, L.I. Castro Pastrana, J.A. Flores de la Torre, A. López Luna, *Ecofarmacovigilancia CENIC Ciencias Biológicas* 47 (2016) pp. 12-16.
- [7] Y. Valcárcel, S González-Alonso, J. L. Rodríguez-Gil, R. Romo-Maroto, A. Gil and M. Catalá. Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river- and drinking-water of the Madrid Region in Spain. *Chemosphere*, 82 (2011) pp. 1062–1071.
- [8] L. Arpin-Pont, M. J. Bueno, E. Gomez, H. Fenet, Occurrence of PPCPs in the marine environment: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) pp. 4978–4991.
- [9] The British Pharmacopoeia”, Her Majesty’s. The Stationery Office, London, (2009).
- [10] S. Tsiliou, L.A. Kefala, F. Perdih, I. Turel, D.P. Kessissoglou, G. Psomas, Cobalt(II) complexes with non-steroidal anti-inflammatory drug tolfenamic acid: Structure and biological evaluation; *Eur. J. Med. Chem.*, 48 (2012) pp. 132–142.
- [11] P.C. Ioannou, N.V. Rusakova, D.A. Andrikopoulou, K.M. Glynou, G.M. Tzompanaki, Spectrofluorimetric determination of anthranilic acid derivatives based on terbium sensitized fluorescence; *Analyst*, 123 (1998) pp. 2839–2843.
- [12] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed. Springer, 2006.

Detección analítica de Hg, Cd, Pb, en Hepatopáncreas de Cangrejo Rojo (*Ucides occidentalis*) obtenidos en Manglares de Cojimíes - Ecuador.

[Analytical detection of Hg, Cd, Pb, in Red Crab Hepatopancreas (*Ucides occidentalis*) obtained in Cojimíes Mangroves - Ecuador.]

Díaz Mora Camila¹, Villareal de la Torre David¹⁻², Castro Delgado Jennifer³.

¹ Facultad de Ciencias del Mar, Universidad Laica Eloy Alfaro de Manabí- ULEAM .- Puerto de Manta.

² Grupo Aquatox.

RESUMEN

Objetivo

El presente ensayo tuvo como hito cuantificar la concentración y presencia de metales traza Pb, Cd y Hg en hepatopáncreas de cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*), especie de interés comercial y toxicológico, puesto que el cangrejo es un organismo bioacumulador de metales traza, los cuales son elementos tóxicos para la salud humana, por su facilidad de incorporación a la biota acuática. El consumo de especies acuáticas capturadas en faenas de pesca en manglares contaminados tiene efectos perjudiciales, se debe indicar que los mismos deben ser valorados antes de masificar su consumo promoviendo la seguridad e inocuidad alimentaria, y preservando la calidad ambiental del entorno origen de la especie.

Introducción.

El cangrejo rojo se encuentra sometido al impacto antropogénico mediante destrucción de su hábitat y tala indiscriminada de manglares para construcción de camarónicas en el sistema de manglar “Muisne-Cojimíes”, además el uso extensivo de plaguicidas, herbicidas y funguicidas usados en plantas extractoras de aceite aledañas, por tanto es prioritario cuantificar el grado de contaminación que presenta el manglar para evitar el deterioro progresivo del recurso bioacuático, flora - fauna y riesgos para la población.

El manglar del Sistema Muisne - Cojimíes tiene una superficie total de 3.173 hectáreas, El Refugio de Vida Silvestre del Estuario del río Muisne fue declarada como tal en junio del año 2003. (UNIA, 2005). Zona importante para cuantificar los efectos subletales que los metales pesados producen sobre los sistemas vivos permite anticipar una serie de alteraciones fisiológicas, tales como desórdenes neurológicos (Lindhal y Schwanbom 1971), alteraciones de las actividades enzimáticas (Jackim et al. 1976).

Especie como el crustáceo, que se encuentran en mayor proporción y con importante interés comercial y ecológico, al intervenir en procesos de reciclaje del nitrógeno, remoción de hojarasca, aireación del suelo, (INP, 2010), en el manglar del sistema Muisne – Cojimíes es el cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*).

Materiales y Métodos.

Ejemplares de crustáceos de diferentes tallas, recolectados en fase de bajamar procedencia Manglar de Cojimíes, de transectos y cuadrantes diferentes fueron capturados al azar y trasladados al laboratorio INP (Instituto Nacional de Pesca) para cuantificar su concentración mediante espectrofotometría de absorción atómica. Se analizó una población total n= 48 ejemplares, con una variación espacio temporal de 12 semanas en diferentes fechas de recolección.

Resultados.

Los resultados obtenidos indicaron que el límite de cuantificación para el catión Cd, fue 0,032 mg/kg, límite de cuantificación para el catión Hg, fue 0,069 mg/kg y, límite de cuantificación para el catión Pb, fue 0,071 – 0,075 mg/kg. Los mismos que fueron comparados con los límites permisibles para metales pesados por la Legislación Internacional vigente de la UE para productos del mar, valores estadísticos obtenidos de los muestreos analizados en la siguiente tabla:

Tabla 2. Cantidad representativa de los metales pesados Cd, Pb, Hg, comparados con los límites máximos permisibles.

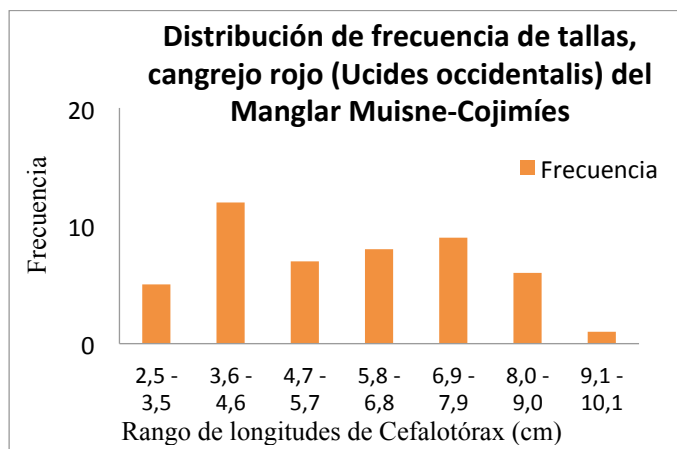
Muestra	Talla en cm (Cefalotórax)	Catión Cd mg/kg	Catión Hg mg/kg	Catión Pb mg/kg	Humedad Relativa (%)	Temp. °C	Límite Máximo Permisible (UE) para Cd valor: 0,5 mg/kg	Límite Máximo Permisible (UE) para Hg valor: 0,5 mg/kg	Límite Máximo Permisible (UE) para Pb valor: 0,5 mg/kg
M #1	2,5	0,032	0,069	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #2	2,7	0,032	0,069	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #3	3,3	0,032	0,069	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #4	3,5	0,032	0,069	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #5	3,5	0,034	0,069	0,071	49 – 70	19-26	<	<	<
M #6	3,7	0,032	0,069	0,071	49 – 70	19-26	<	<	<
M #7	3,9	0,032	0,069	0,071	49 – 70	19-26	<	<	<
M #8	4	0,032	0,069	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #9	4	0,035	0,069	0,071	49 – 70	19-26	<	<	<
M #10	4,2	0,032	0,069	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #11	4,3	0,032	0,069	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #12	4,4	0,032	0,069	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #13	4,5	0,032	0,069	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #14	4,5	0,036	0,069	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #15	4,5	0,032	0,069	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #16	4,6	0,032	0,069	0,071	49 – 70	19-26	<	<	<
M #17	4,6	0,032	0,069	0,071	49 – 70	19-26	<	<	<
M #18	4,7	0,032	0,069	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #19	4,8	0,036	0,069	0,071	49 – 70	19-26	<	<	<
M #20	5	0,032	0,069	0,071	49 – 70	19-26	<	<	<
M #21	5,3	0,032	0,071	0,071	49 – 70	19-26	<	<	<
M #22	5,3	0,032	0,069	0,071	49 – 70	19-26	<	<	<
M #23	5,4	0,032	0,069	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #24	5,6	0,032	0,069	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #25	5,8	0,034	0,071	0,075	49 – 70	19-26	<	<	<
M #26	6	0,032	0,069	0,071	49 – 70	19-26	<	<	<
M #27	6	0,032	0,069	0,071	49 – 70	19-26	<	<	<

M #28	6	0,032	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #29	6,2	0,032	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #30	6,4	0,036	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #31	6,5	0,032	0,071	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #32	6,8	0,032	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #33	7	0,032	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #34	7	0,032	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #35	7	0,032	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #36	7,1	0,036	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #37	7,3	0,032	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #38	7,3	0,032	0,072	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #39	7,5	0,032	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #40	7,7	0,032	0,069	0,072	49-70	19-26	<	<	<
M #41	7,9	0,032	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #42	8	0,034	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #43	8,2	0,032	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #44	8,4	0,034	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #45	8,5	0,032	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #46	8,8	0,032	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #47	9	0,032	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<
M #48	9,5	0,036	0,069	0,071	49-70	19-26	<	<	<

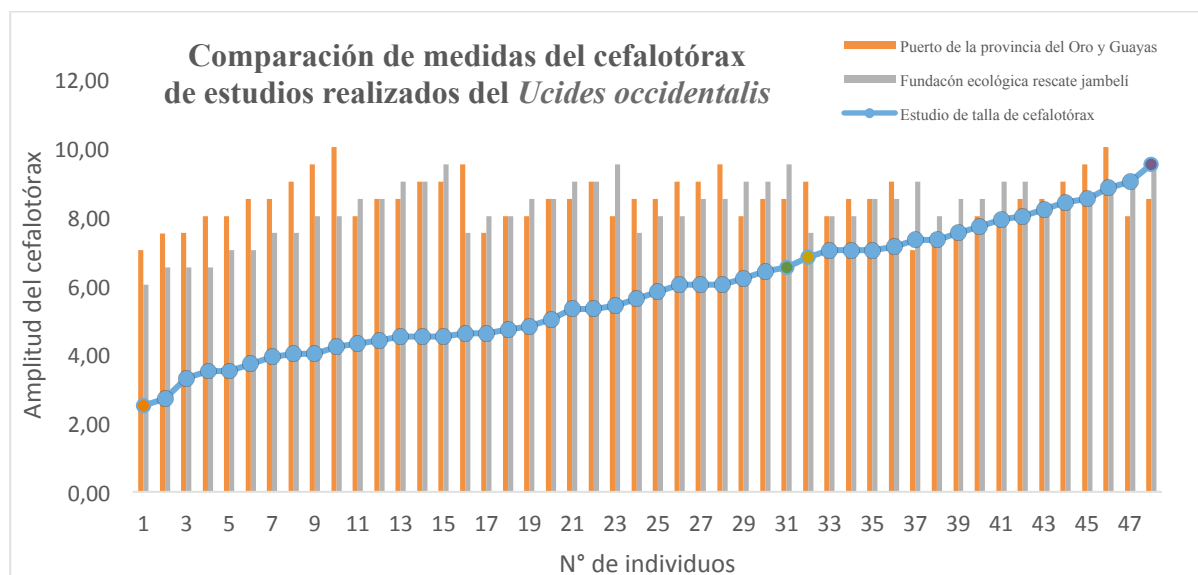
Tabla. 3. Resumen estadístico de tallas y variación de resultados por catión, de cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*) del Manglar Muisne-Cojimies.

Talla en cm (Cefalotórax)	Cación Cd:mg/kg		Cación Hg:mg/kg		Cación Pbm/g/kg			
Media	5,80625	Media	0,032	Media Cd.	0,069	Media Hg.	Pb	0,07225
Error típico	0,25890875	Error típico	3,0364	E-18 Error típico	6,0729	E-18 Error típico		0,00027044
Desviación estándar	1,79377247	Desviación estándar	2,1037	E-17 Desviación estándar	4,2074	E-17 Desviación estándar		0,00187367
Varianza de la muestra	3,21761968	Varianza de la muestra	4,4255	E-34 Varianza de la muestra	1,7702	E-33 Varianza de la muestra		3,5106E-06
Rango	7	Rango	0	Rango	0	Rango		0,004
Mínimo	2,5	Mínimo	0,032	Mínimo	0,069	Mínimo		0,071
Máximo	9,5	Máximo	0,032	Máximo	0,069	Máximo		0,075
Nivel de confianza(95,0%)		Nivel de confianza(95,0%)		Nivel de confianza(95,0%)		Nivel de confianza(95,0%)		

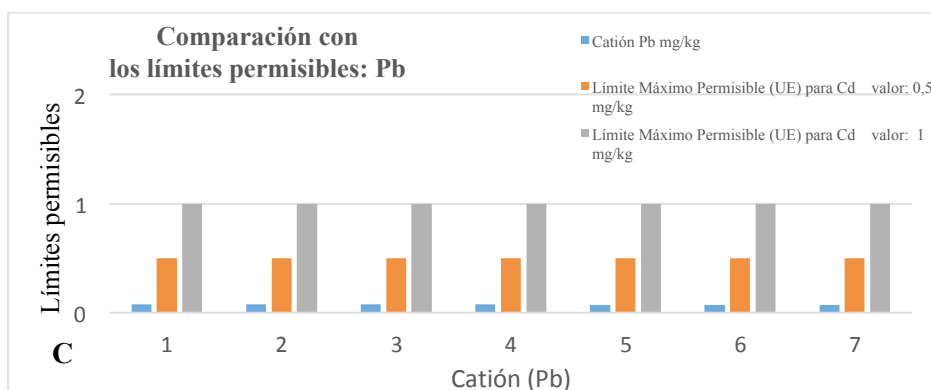
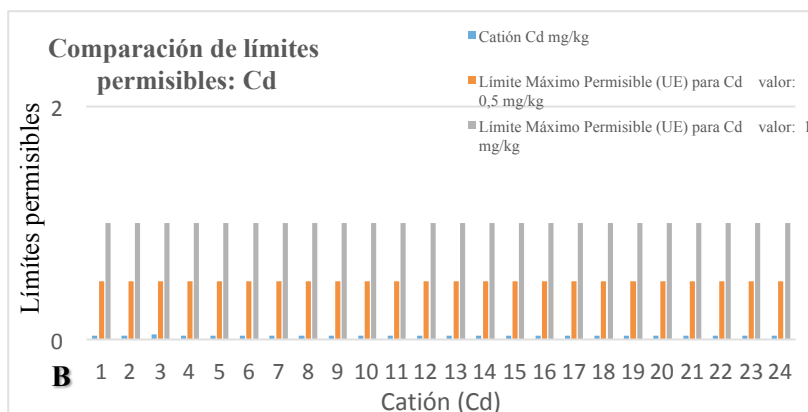
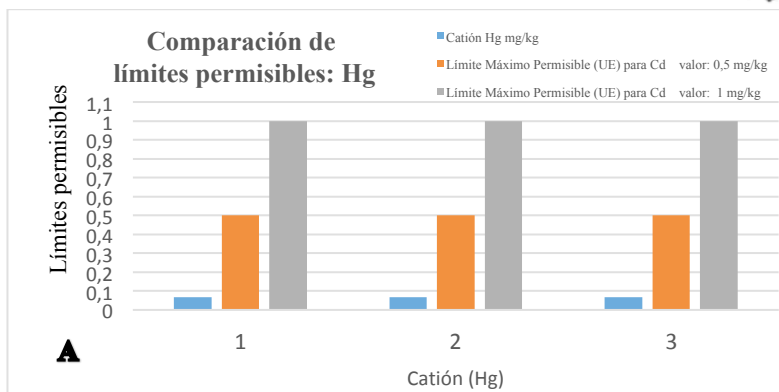
Ilustración 1. Distribución de frecuencia de tallas del cangrejo rojo *Ucides occidentalis*.



Grafica 1.- **Distribución de frecuencia de tallas del cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*), capturadas en el manglar de Muisne-Cojimies.** Los datos están representados por los rangos de longitudes del cefalotórax \pm , donde cada talla conforma un individuo en un n de 48 ejemplares totales obtenidos.

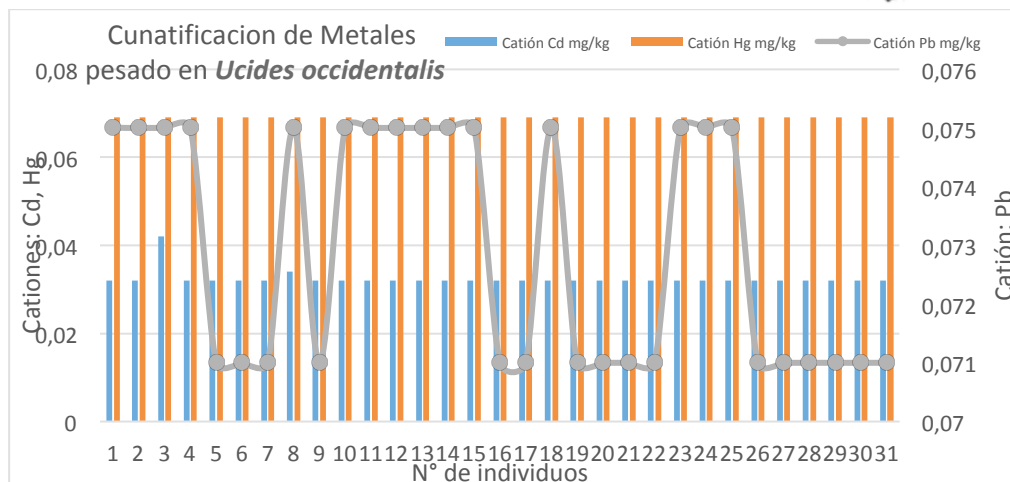


Grafica 2.- **Comparación de medidas del cefalotórax de estudios realizados en el Oro, y otras zonas del Guayas, incluyendo la Fundación Rescate Jambelí ubicada en el sector.** Los datos están representados en la amplitud del cefalotórax de las diferentes tallas, al numero de individuos obtenidos del estudio y comparados con demás investigaciones del cangrejo rojo (*Ucides o.*).



Grafica 3.- Representación de a,b y c; comparación de las concentraciones de (Pb, Hg, Cd) enfocados en el estudio, con los límites permisibles de las organizaciones (UE-CODEX A.); con un rango de UE (0,5) y UE Suiza (1).

Los valores de las concentraciones obtenidas en el estudio del manglar de Cojimíes, indica en las tres gráficas, para (Pb, Hg, Cd) que no exceden a los comparados con los límites permisibles de UE; indicando que para mercurio se obtuvo el valor de (0,069), cadmio de (0,032), plomo de (0,071-0,075), puesto que los rango de los límites estan entre (0,5-1).



Gráfica 4.- **Consolidado; cuantificación de metales traza** en *Ucides occidentalis*. Los tres cationes indican la concentración de cada uno de ellos, y comparados, para contrarrestar sus diferencias dentro del hepato-páncreas del organismo. La abundancia mas alta en el *Ucides O.* fue de plomo con concentraciones de hasta 0,075; en la media se encuentra mercurio con una concentración de hasta 0,069; y bajo para el catión de cadmio con 0,032.

Discusión.

La detección de sustancias ingeridas por organismos acuáticos nace de la interrogante de investigadores en estudios realizados en Perú y sus aguas donde se obtiene el recurso por parte de los pescadores artesanales, razón para realizar análisis causados por la expulsión de residuos por parte de la población (Gale et al., 2002).

En Ecuador en la presente investigación se realizó con una muestra n=24, de cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*), estos ejemplares fueron sometidos a análisis de Hg, Cd y Pb en hepatopáncreas con el fin de determinar la contaminación por la presencia de dichos elementos en el Manglar del sistema Muisne-Cojimies. Los resultados obtenidos para cada catión fueron análogos para todos los ejemplares analizados, los cuales fueron 0,032 Cd, 0,069 Hg y 0,071 Pb; demostrando así que el recurso no sobrepasa los límites permisibles internacionales para el consumo humano.

Se ha demostrado en este estudio que las aguas del lugar, no presentaron altos niveles Hg, Pb, Cd a los permisibles por EPA (Agencia de Protección Ambiental) en tres sectores del lugar, zonas en comparación a los manglares del estero Huaylá en el Oro-Ecuador, las cuales se realizaron estudios en el año 2015 de metales pesados en cangrejo rojo (*Ucides occidentalis*), en el caso del Plomo se encuentra en concentración promedio de $11,97 \pm 0,45 \text{ mg.kg}^{-1}$, superando en 23,94 veces el límite máximo permisible según la Unión Europea (0,5 mg/kg), Mercurio en concentración promedio de $140,10 \pm 0,25 \text{ mg.kg}^{-1}$, superando en 280,21 veces el límite máximo permisible según la Unión Europea (0,5 mg/kg) (Unión Europea, 2014).

Indicando que los altos niveles contaminantes por metales traza en el estero Huaylá por mercurio plomo y demás químicos, se basa a causa de las grandes cantidades de viviendas ubicadas cerca del sector de los manglares a orillas del agua, donde muchas de las personas que habitan en la zona vierten el agua residual, e incluyendo las tuberías de desagües de la ciudad.

Conclusiones.

-Los límites de detección encontrados en esta investigación para Cd, Hg y Pb no excedieron el máximo nivel de ingesta permisible, valores establecidos recomendados por

la normativa de organismos rectores internacionales especializados como son: la Unión Europea (UE); FDA; Codex Alimentarius, por tanto, se confirma que estos organismos se encuentran libres de iones contaminantes durante la época de muestreo.

-Cabe resaltar que el Manglar de Cojimíes, hábitat biológico de esta especie preserva su calidad ambiental manteniendo el equilibrio biológico del ecosistema libre de polución, durante la bioprospección realizada en esa fecha, indicando que el consumo de este crustáceo está dentro de los parámetros de seguridad e inocuidad alimentaria para los pobladores de esta región geográfica.

-De acuerdo al gráfico estadístico, se interpreta que tanto para los cationes cadmio mercurio y plomo, la variabilidad de datos no es significativa en el número de muestras consideradas. Sin embargo para el elemento traza Pb existe una mayor dispersión.

Bibliografía.

- FISHER W., KRUPP F., et al. (1995), Guía FAO para la identificación de especies para los fines de la pesca. Pacífico centro-oriental volumen I. Plantas e invertebrados. Roma FAO. VOL 1: 1.646p.
- Jackim E., Morrison G., y Steele R., (1976), effects of environmental factor on radio cadmium uptake by four species of marine crustaceans. *Mar. Biol.* 40, 303.
- Lindhal P. E. y Schwanboom E. (1971), a method for the detection and quantitative estimation of sublethal poisonings in fish. *Oikos* 22, 210.
- McIntyre J. D., (1973), Toxicity of methyl – mercury for steelhead trout sperm. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 9, 96.
- Reglamento (UE) 1005/2015 de 25 de Junio de 2015 (DOL 161 de 26-06-2015).
- Ciardullo, S., Aureli, F., Coni, E., Guandalini, E., Iosi, F., Raggi, A., & Cubadda, F. (2018). Bioaccumulation potential of dietary arsenic, cadmium, lead, mercury, and selenium in organs and tissues of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) as a function of fish growth. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(7), 2442–2451.
- Escobar, J. (2003). La contaminación de los ríos y sus efectos en las áreas costeras y el mar. *United Nations Publications*.
- Gale, N. L., Adams, C., Wixson, B. ., Loftin, K. A., & Huang, H. W. (2002). Lead concentrations in fish and river sediments in the old lead belt of Missouri. *Environmental Science & Technology*, 36(20), 4262–4268.
- INP. (2010, October). Análisis de los aspectos biológicos del Cangrejo Rojo de Manglar (*Ucides Occidentalis*).
- INP. (2011, February). Abundancia Relativa y Estructural de Talla de Cangrejo Rojo de Manglar (*Ucides Occidentalis*) en el Golfo de Guayaquil. Boletín científico y Técnico, Revista Ciencia del Mar y Limnología.
- Kolf-Clauw, M., Guénin, A., & López, M. (2007). Micromamíferos y metales pesados: Biomonitorización del medio ambiente/ Micromammals and heavy metals: Environmental Biomonitoring/Micromammifères et métaux lourds: Biomonitoring de l'environnement. *Observatorio Medioambiental*, 10–19.
- Ministerio de Energía, Minas, & Dirección general de minería. (2005). Uso y Manejo del Mercurio. *Lima: Ministerio de Energía Y Minas*.

Anexos.



Gráfico.1. Zonificación del área estudio, y recolecta de muestras en diferentes puntos del Manglar de Muisne-Cojimies y sus coordenadas mencionadas.



Gráfico.2. Sector de manglares en Cojimies-Ecuador, y población de Muisne cerca del sector de los Manglares.



Gráfico.4. Toma de muestras en el manglar del sistema Muisne-Cojimies.



Gráfico.5. Toma de muestra del cangrejo rojo (*Ucides Occidentalis*) Manglar del sistema Muisne-Cojimies.

SÍNTESIS DE SORBENTE FUNCIONALIZADO CON UREA PARA RETENCION DE METALES PESADOS

Melisa Lepez, Ayelen Lopez, Sandra Vázquez, Mabel Vega

Instituto de Ciencias Básicas - Depto. de Física y de Química. Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador General San Martín 1109 (O). San Juan.
melisalepez@gmail.com

Introducción:

Los metales pesados, contaminantes de los cursos de agua, representan una de las mayores preocupaciones ambientales¹, son considerados los más peligrosos contaminantes, y constituyentes de los desechos industriales en todo el mundo. Estas especies provienen no sólo de la actividad antropogénica sino además de fuentes naturales y no pueden ser retirados de los sistemas acuáticos por procesos naturales debido a que no son biodegradables y se han convertido en uno de los mayores riesgos para plantas, animales y la vida humana en general, debido a la bioacumulación y toxicidad de los mismos².

Diferentes procesos tecnológicos han sido aplicados para la eliminación de estos analitos de los cursos de agua, entre ellos podemos mencionar: procesos de precipitación química, electrólisis, intercambio iónico, adsorción y aunque existen gran cantidad de alternativas analíticas para la determinación de prácticamente la totalidad de los elementos, en la mayoría de los casos los análisis suelen ser complejos y de elevado costo. Esto se debe a la complejidad que presenta la matriz de la muestra y a las bajas concentraciones en las que suelen estar presentes estos elementos.

Entre los ya mencionados, la adsorción es uno de los métodos más usados en el tratamiento de aguas residuales. Para lograr un buen nivel de adsorción los sorbentes deben poseer características físico química específicas: elevada área superficial, presencia de grupos funcionales específicos en su superficie y un tamaño de poro controlado, entre otras. La mayor parte de las aplicaciones se han llevado a cabo utilizando carbones porosos de diversa procedencia.

Los geles de carbono son materiales nanoporosos, formados mayoritariamente por carbono (C > 90 %), que se obtienen mediante reacciones de policondensación entre bencenos hidroxilados (**resorcinol**, fenol, catecol, etc.) y aldehídos (**formaldehído**, furfural, etc.), en un disolvente determinado (**agua**, metanol o acetona, entre otros), seguidas de una etapa de secado y posterior carbonización³.

¹ Ramteke, Lokeshkumar P., and Parag R. Gogate. "Treatment of water containing heavy metals using a novel approach of immobilized modified sludge biomass based adsorbents." *Separation and Purification Technology* 163 (2016): 215-227.

² K. Erdal, Y. Deniz, S. Ali, G. Osman, A study of removal of Cu(II), Cd(II), and Pb (II) ions from real industrial water and contaminated water using activated sludge biomass, *Clean* 40 (2012) 1272–1283.

³ Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F.J. "Carbon aerogels for catalysis applications: An overview". *Carbon* 43 (2005) 455-465

Entre sus principales características se pueden encontrar su elevada área superficial, baja resistencia eléctrica, propiedades porosas y estructurales diseñadas en función de las condiciones de síntesis y procesado, diversas morfologías (polvo, monolitos, esferas, etc.), entre otras, por este motivo, los geles de carbono se han postulado como una alternativa muy prometedora para la retención de distintos analitos en agua, además sorbentes con grupos sulfónicos y grupos aminos en su estructura han demostrado un alto rendimiento en la eliminación de metales pesados y diversos aniones mediante interacciones electroestáticas.

Los xerogeles orgánicos son unos de los sorbentes más utilizados, son materiales poliméricos nanoestructurados generados por reacción entre formaldehído y resorcinol que se caracterizan porque su síntesis se lleva

a cabo generalmente en medio básico y en condiciones muy diversas. Las relaciones molares Resorcinol-formaldehído van de 1:1 a 1:3. Las variables que influyen sobre la formulación de la resina son la temperatura, la relación molar resorcinol-formaldehído, la concentración y el tipo de catalizador; siendo esta última variable de una gran influencia sobre la estructura molecular de la resina fenólica final.

Resultados:

En este trabajo se presenta la síntesis de un xerogel con grupos aminos en su estructura, a través de la utilización de urea, por policondensación de resorcinol, urea y formaldehído, mezclando resorcinol con urea en agua desionizada a pH controlado con carbonato de sodio. Lograda la disolución completa se agrega el formaldehído para luego gelificar a una temperatura determinada durante 8 horas.

El gel obtenido se seca en estufa hasta peso constante. El gel seco, se tritura hasta obtener un polvo fino y homogéneo. Éste se coloca para su carbonización en mufla. El carbón xerogel obtenido se lava con agua bidestilada y posteriormente se centrifuga. Luego, se seca en estufa hasta peso constante. La activación química del carbón xerogel, se realizó según se reporta en la bibliografía⁴.

La capacidad de retención del xerogel se evaluó haciendo pasar una solución de plomo de 10ppm por una minicolumna que contenía el sorbente obtenido, la muestra post columna se analizó mediante EAA frente a un patrón de Pb, los datos del plomo residual se encuentran por debajo del límite de cuantificación.

Conclusiones:

El grado de retención del plomo sobre el xerogel obtenido, muestra que la intervención de la urea en el proceso de polimerización del sorbente carbonoso se encuentra dentro de los resultados esperados, aumentando la capacidad de retención con respecto al xerogel individual. Estos resultados permiten proyectar la utilización de este nuevo sorbente en la retención de metales pesados de características similares al plomo.

⁴ Carrera S., Santiago G., Vega M., "Spectrophotometric determination of dithizone – mercury complex by solid phase microextraction in micropipette tip syringe packed with activated carbon xerogel" Microchemical Journal 129 (2016) 133 –136

Sección 01 Química Analítica

**VALIDACIÓN Y APLICACIÓN DE UNA TÉCNICA ANALÍTICA PARA LA
DETERMINACIÓN DE NIVELES RESIDUALES DE PESTICIDAS EN AGUA DE RIEGO
DE CULTIVOS ARROCEROS**

María Belén Medina, Martín Munitz, Celia Williman, Ivana Alberini, Martín Novoa,
Fernando Parma, Gladys Subovich, Fabricio Raviol, María Isabel Montti

Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos, Av.
Monseñor Tavella 1450, Concordia (CP 3200), Entre Ríos, Argentina.

medinam@fcal.uner.edu.ar

Introducción

Uno de los cultivos básicos más importantes para una gran parte de la población mundial es el arroz (*Oryza sativa* L.). Según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, el arroz proporciona el 20% del suministro de energía alimentaria del mundo. Es también una buena fuente de tiamina, riboflavina, niacina y fibra alimentaria. El arroz es una planta herbácea anual que se cultiva en condiciones casi permanentes de inundación. Las enfermedades fúngicas que afectan tanto a la planta como a los granos, junto con el ataque de insectos, representan las principales causas de pérdida en la producción arrocera pre y postcosecha. Estas plagas y enfermedades, pueden llegar a provocar pérdidas de variada magnitud, lo que se traduce en una reducción en términos económicos. Por lo tanto, es necesario el uso de agroquímicos, los que no sólo quedan depositados en la superficie del grano, sino que, debido a su naturaleza sistémica, pueden penetrar en su interior y ser encontrados luego en los productos industrializados. Estos productos pueden también migrar al medio ambiente a través de diversos mecanismos, principalmente al agua superficial, suelo y aguas subterráneas, contaminando los cauces de agua, como ríos y arroyos, que son utilizados para riego de nuevos cultivos reiniciando el ciclo.

Uno de los mayores problemas asociados al uso de pesticidas, en lo que se refiere a contaminación ambiental, es el deterioro de la calidad del agua. Éste puede ser debido a alguna de las siguientes causas: deriva de pulverizaciones, lixiviación y percolación hacia napas freáticas, lavado de equipos y elementos de aplicación en fuentes de agua, eliminación de desechos de pesticidas y envases, rotura de envases y accidentes con vuelco de productos hacia fuentes de agua.

Por tal motivo, es necesario contar con técnicas analíticas capaces de detectar niveles trazas de estos pesticidas utilizados en los cultivos. La microextracción en fase sólida (SPME), surge como nueva metodología tendiente a acotar los tiempos de análisis, reducir los costos, evitar el uso de solventes y aumentar la sensibilidad del método para la determinación de niveles trazas de contaminantes. En la SPME el analito es absorbido

directamente desde la muestra, particiona en la fase estacionaria, luego es desorbido térmicamente en el inyector del cromatógrafo gaseoso (GC) para su análisis. Los polímeros de recubrimiento de las fibras son selectivos, por lo que es necesario una adecuada elección del mismo en función del peso molecular y polaridad del analito a extraer. Comparada con las técnicas de separación tradicionales, las ventajas de la SPME incluyen la completa eliminación de solventes orgánicos, la simplificación de las extracciones analíticas, mejoras en la sensibilidad y en la precisión, mejor selectividad y menores límites de cuantificación, como también la reducción del tiempo de análisis y ahorro de costos.

Metodología y objetivos

El objetivo del presente trabajo fue validar una metodología analítica para la determinación de plaguicidas en agua utilizada para riego de cultivos arroceros. Se evaluaron 16 analitos comúnmente utilizados en arroz, en 33 muestras. El método extractivo se realizó a temperatura ambiente con SPME. Se evaluaron 2 polímeros extractivos: polidimetilsiloxano (PDMS) de 100 μm y carbowax/divinilbenceno (CWX/DVB) de 65 μm , en el rango de pH entre 5 y 9. Se estudiaron los siguientes parámetros: velocidad de agitación durante la extracción (0, 50, 100, 150, 200 y 250 rpm), tiempo (4, 5 y 6 minutos) y temperatura de desorción (230, 240, 250 y 260°C). El proceso extractivo se ve beneficiado mediante el agregado de sal; sin embargo, esto también provoca el deterioro de la fibra, por lo cual se decidió no realizarlo. Los analitos se determinaron por cromatografía gaseosa con detector de μECD (detector de micro captura de electrones), y se confirmaron por espectrometría de masas.

Resultados

Se seleccionó PDMS como polímero extractivo a pH 7, porque las respuestas cromatográficas fueron las mayores para todos los analitos. No se encontraron diferencias significativas entre 200 y 250 rpm en la velocidad de agitación, por lo que se utilizó 200 rpm. El tiempo de desorción debe ser suficiente para que todo el analito sea desorbido del polímero. La respuesta cromatográfica fue en aumento hasta los 5 minutos y luego se mantuvo constante, no existiendo diferencias significativas entre los resultados para 5 y 6 minutos, por lo que se seleccionó 5 minutos. La temperatura de desorción se estableció en 250°C, ya que a 260°C algunos compuestos sufrían degradación térmica y las respuestas eran inferiores.

La calibración se realizó con muestra adicionada debido a la existencia de efecto matriz. La curva de calibración resultó lineal en el rango de 0,5 a 10 ppb. La linealidad del método presentó un coeficiente de correlación R^2 mayor a 0,9958, para todos los pesticidas. Se evaluó la precisión a 3 niveles de concentración, siendo la desviación estándar relativa (RSD) menor al 10% para $n=5$. La recuperación se estudió a 3 concentraciones por triplicado, con resultados entre 85% y 110%, para todos los casos.

Una vez finalizada la validación, se analizaron 33 muestras de agua provenientes de campos arroceros, de las cuales tuvieron resultados positivos 13 para lindano y heptacloro A, 12 endosulfán, 17 heptacloro B, 14 transclordano, 19 dieldrin, 28 endrin, 11 DDT y cyproconazole, 4 DDD, deltametrina y penconazole, 10 epoxiconazole y 5 kresoxim-metil. No se detectaron aldrin y azoxystrobin en las muestras analizadas.

Conclusión



La aplicación de la microextracción en fase sólida y la cromatografía gaseosa con espectrometría de masa, es una de las metodologías analíticas más utilizadas para la determinación de analitos a niveles trazas, ya que brinda alta sensibilidad y especificidad analítica con adecuado rigor científico.

Se concluye que la metodología analítica validada es selectiva y sensible, con adecuada precisión y exactitud, y con límites de detección y cuantificación suficientemente bajos para la determinación de niveles traza de los 16 plaguicidas analizados en agua. Aproximadamente el 85% de las muestras presentó al menos uno de los plaguicidas evaluados, debiendo tomarse medidas preventivas para evitar que estos agroquímicos contaminen los cursos de agua y el suelo.

991 palabras – límite de palabras 1.000

CONTROL DE CALIDAD CUALI-CUANTITATIVO DE COLOIDES DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Juan Manuel Galdopórpura; Angelina Ibar; Marina Morcillo; María Victoria Tuttolomondo;
Martín Federico Desimone

En estos últimos años, los nanomateriales comenzaron a jugar un rol muy importante y han logrado una presencia importante en numerosos productos. Uno de los principales y más estudiados nanomateriales son las nanopartículas de plata. Las nanopartículas de plata son un potente agente antimicrobiano de amplio espectro. Más de dos tercios de los productos nanotecnológicos (según the nanodatabase) son productos que contienen nanopartículas de plata. Las nanopartículas de plata se encuentran no solamente presentes como coloides sino que también estas son incluidas en cremas, productos de limpieza, elementos para mascotas, ropa interior, remeras deportivas, medias, entre otra gran cantidad de productos. Al ser estos productos novedosos los controles de calidad de los mismos deben ser muy rigurosos. De esta manera, en el presente trabajo presentamos una serie de análisis que deberían incluirse en el control de calidad de todos los productos que contienen nanopartículas de plata, para una correcta caracterización cualitativa y cuantitativa de las nanopartículas son plata.

En primer lugar, la resonancia del plasmón característico de las nanopartículas de plata se analizó por un método UV-visible con un espectrofotómetro realizando un barrido de longitudes de onda de 300 a 550 nm. El tamaño de las nanopartículas se determinó por microscopía electrónica de transmisión y DLS. Se utilizó microscopía electrónica de barrido con EDS para no solamente corroborar la morfología de las nanopartículas sino que también permitió obtener información de la composición elemental.

La estabilidad de los coloides de plata se analizó cuantificando la cantidad de plata que esta formando las nanopartículas y la cantidad que se liberó de las mismas. Para analizar solo la plata iónica se utilizaron tubos Vivaspin (30000 MWCO), el cual nos permite filtrar nanopartículas de hasta 6 nm. La determinación de plata total en el coloide se disolvió la muestra con ácido nítrico 0,05 M y luego se cuantificó el contenido de plata total. Para la determinación cuantitativa de plata iónica y plata coloidal se validó un método analítico en el cual se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica con método de atomización electrotérmico. Este método presenta un límite de cuantificación de 5 ppb y su linealidad se extiende hasta 50 ppb, siendo éste un método muy sensible.

También es necesario que nuestra nanopartícula de plata sea estable a la concentración de uso, ya que las nanopartículas de plata pasan a plata iónica cuando son diluidas en agua. De esta manera se realiza una desorción de plata iónica por las nanopartículas a distintos tiempos hasta 24 horas utilizando el filtro de ultracentrífuga utilizado anteriormente y podemos determinar la estabilidad de la nanopartícula en dilución de USO_[M1].

En este trabajo se analizaron 3 nanopartículas comerciales (A, B, C) y 1 sintetizada en nuestro laboratorio (M). El primer parámetro evaluado es el título de plata de la dispersión,



las nanopartículas A, B (10000 ppm), C (200 ppm) y M (1000 ppm) cumplen con el rótulo de plata declarado. Otro ensayo cuantitativo realizado fue la determinación de iones plata libres en solución, siendo para A de cerca del 3%, para B del 1,5%, C del 4% y M del 1,5%. En simultaneo se cuantificó la estabilidad de las nanopartículas diluyéndolas y filtrándolas y determinando la desorción de iones plata a 24 horas siendo para A del 8%, B del 1,5%, C del 35% y M del 10%. Para el ensayo cualitativo se observaron las nanopartículas por TEM, de esa manera se vió la forma redondeada irregular y los distintos tamaños de las mismas. Siendo el tamaño de M de 24 nm, B de 35 nm, A de 11 nm, C de 10 nm. También se pudo determinar mejor la morfología por SEM, se vió la forma esférica de las nanopartículas y por EDS se pudo confirmar que las partículas contienen un título mayor al 90% de plata (el resto corresponde al estabilizante).

De esta manera se realizó un control de calidad cuali-cuantitativo de nanopartículas de plata y poder mantener el control fisicoquímico de las mismas. Y mucho más importante, conocer el producto que uno utilizará.

Referencias

- The nanodatabase (<http://nanodb.dk/>)
- Ale, A., Bacchetta, C., Rossi, A. S., Galdopórpura, J., Desimone, M. F., Fernando, R. & Cazenave, J. (2018). Nanosilver toxicity in gills of a neotropical fish: Metal accumulation, oxidative stress, histopathology and other physiological effects. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 976-984.

DETERMINACIÓN NO DESTRUCTIVA DE Eu (III) EN ORTOCOMPUESTOS DE LANTANO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X: APLICACIÓN DEL MÉTODO DE PARÁMETROS FUNDAMENTALES

María B. Gilliard, Adriana C. Pérez, Beatriz T. Pierini, Silvia A. Alconchel

Química Inorgánica II, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química,
Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe S3000AOM,
salconchel@fiq.unl.edu.ar

Introducción. La minimización del procesamiento de muestras, así como también del consumo de reactivos, son algunas de las tendencias futuras en el área analítica. Ambas conllevan a una reducción de los problemas de contaminación y a una mejora en la capacidad analítica. En este contexto, el análisis directo (no destructivo) de sólidos que contienen elementos de tierras raras toma particular relevancia y se puede llevar a cabo por espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) [1, 2]. Esta técnica combinada con la aplicación del método de Parámetros Fundamentales (FP), suma ventajas adicionales tales como la rapidez al cuantificar multielementos y el uso de pocos estándares [3].

Diversos materiales avanzados se han analizado por XRF entre los que se destacan los luminóforos o fósforos, por su importancia y aplicaciones recientes. A modo de ejemplo, la determinación de Y (III) y Eu (III) en el fósforo comercial, $Y_2O_2S: Eu^{3+}$, fue realizada por XRF con el método de adición estándar, luego de su disolución en una mezcla ácida [4]. En el caso de los ortocompuestos $LaNbO_4$ y $LaTaO_4$, investigados como matrices huésped sustitutas del oxisulfuro Y_2O_2S , la composición de iones activadores y sensibilizadores de la luminiscencia normalmente se ha informado como la estequiométrica o nominal. La falta de análisis de estos fósforos en solución reside en los inconvenientes asociados a su digestión, dada la alta estabilidad térmica e inercia química que tienen ambos ortocompuestos. Por ende, frente a matrices refractarias de difícil disolución resulta esencial el desarrollo de procedimientos analíticos no destructivos.

En este trabajo, se presenta y discute el análisis directo de Eu (III) en matrices de $LaNbO_4$ y $LaTaO_4$ por XRF, utilizando el método de Parámetros Fundamentales (FP) y estándares de calibración. También se incluye la determinación de un sensibilizador en $LaNbO_4$, como anticipo de la incorporación de otros dopantes.

Materiales y Métodos. Para el análisis se seleccionaron distintos fósforos de composición nominal $La_{1-x}NbO_4: Eu_x^{3+}$ ($x = 0,25$ y $0,30$), $La_{0,65}NbO_4: Eu_{0,25}^{3+}$, $Bi_{0,10}^{3+}$ y $La_{1-x}TaO_4: Eu_x^{3+}$ ($x = 0,25$ y $0,35$). Detalles de la síntesis y caracterización de los mismos fueron dados previamente [5, 6]. Las medidas XRF se efectuaron con un espectrómetro dispersivo en energía Shimadzu EDX 720, sobre polvos compactados en microceldas de polietileno con ventana de prolipropileno. Como metodología cuantitativa se utilizó el método de Parámetros Fundamentales (FP) para sólidos en vacío, incluyendo muestras estándares de composición similar a los fósforos. Estas muestras se prepararon por mezcla de los ortocompuestos con Eu_2O_3 comercial y Bi_2O_3 sintético. Cada ortocompuesto fue chequeado previamente con el mismo procedimiento analítico.

Resultados y Discusión. El análisis cualitativo preliminar confirmó la presencia de todos los elementos que componen los fósforos, no detectándose impurezas no deseadas. Los resultados cuantitativos de los ortocompuestos puros aplicando el método FP presentaron una muy buena concordancia con la formulación nominal y una desviación estándar



adecuada que muestran la confiabilidad del análisis. De igual modo, los ortocompuestos activados con Eu (III) mostraron una composición muy próxima a la nominal, confirmando así su formulación según el procedimiento de síntesis empleado. En el caso del sensibilizador Bi (III) en la matriz de LaNbO_4 activada con Eu (III), las concentraciones determinadas indicaron un déficit de este elemento posiblemente vinculado a las condiciones de tratamiento térmico del fósforo. Este resultado sería consistente con los respectivos espectros de fotoluminiscencia [5], que reflejaron un comportamiento disímil al asignado a la concentración óptima como ion sensibilizador.

Conclusiones. Se ha demostrado que el análisis por XRF para la determinación de Eu (III) en ortocompuestos de lantano puede realizarse en forma no destructiva y con rapidez, usando cálculos de Parámetros Fundamentales (FP) y un estándar de concentración similar a la muestra en estudio. La exactitud del análisis está condicionada a la calidad y concentración de la muestra estándar elegida para calibración. Estas consideraciones son muy importantes tanto para control de calidad en la industria de fósforos, como para el desarrollo de nuevos luminóforos activados con europio.

Referencias

- [1] B. Zawisza et al., J. Anal. At. Spectrom. 2011, 26, 2373.
- [2] A. Gorbatenko and E. Revina, Inorg. Mater. 2015, 51, 1375.
- [3] E. Kenny and H. Brittain, Anal. Chem. 1986, 58, 1234.
- [4] R. Sitko, Spectrochim. Acta PB 2003, 58, 1917.
- [5] A. Demonte, S. Alconchel, Libro de Trabajos Completos, XXV Jornadas de Jóvenes Investigadores AUGM-UNI 2017, Tomo II, p. 383.
- [6] A. Demonte, G. Belletti, S. Alconchel, Libro de Resúmenes de la XIV Reunión Anual de la AACr, Buenos Aires, Argentina, 2018, p. 66.

ANÁLISIS DEL PERFIL COMPOSICIONAL DE TERPENOS Y CANNABINOIDES DE DIFERENTES VARIEDADES DE CANNABIS SATIVA

Gastón Barreto, Karina de Figueiredo, Micaela Magariño, Antonio Saxler y Luciana
Mentasti

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos
Aires. Av del Valle 5737, Olavarría (CP 7400). gbarreto@fio.unicen.edu.ar

Introducción

La incipiente generación de marcos regulatorios en nuestro país y la escena pública de problemáticas sociales relacionadas con salud pública en torno a cannabis ha despertado intereses en diversos sectores del estado. No es ajeno el caso del sistema científico nacional. Desde 2016, con actores enfocados en la difusión del tema abordado desde múltiples perspectivas, la realidad vinculada al uso de derivados cannábicos en distintas patologías tales como epilepsias refractarias, dolores neuropáticos, fibromialgia, esclerosis múltiple, etc., se ha multiplicado rápidamente a escalas que han generado preocupación en múltiples niveles. La necesidad de regulación por parte del Estado, puesta en evidencia a partir de la divulgación instalada por las Organizaciones No Gubernamentales (“MAMA CULTIVA” y “CAMEDA”), Asociaciones Cannábicas y distintos actores, ha derivado en la aprobación de la ley 27350 el 29 de marzo de 2017. Dicha ley contempla el desarrollo de investigaciones científicas, la producción nacional de cannabis y derivados y la ampliación de importaciones y distribución de productos relacionados.

La diversa variedad de Cannabis existente y la variabilidad de protocolos de extracción llevados a cabo vía informal generan un marco amplio y difícil de abordar. Sin embargo, acompañar la problemática con la estructura instalada en el Estado a través de universidades y centros de investigación es una alternativa que permite paliar en alguna medida la incertidumbre de profesionales de la salud y pacientes al momento de la administración y dosificación.

Los derivados cannábicos se preparan a partir de las flores de plantas femeninas, las cuales son particularmente ricas en principios activos. Los compuestos biológicamente activos son un grupo de metabolitos secundarios terpenoides, llamados cannabinoides. Entre ellos, los principales constituyentes son cannabidiol (CBD), cannabinol (CBN) y Δ -9-tetrahidrocannabinol (Δ -9-THC), si bien se conocen más de 100 componentes pertenecientes a esta familia. Además, se ha aislado del cannabis una mezcla compleja que contiene monoterpenoides y sesquiterpenoides, dándole las propiedades organolépticas típicas. Los componentes volátiles de Cannabis han sido ampliamente estudiados por su efecto potenciador de diferentes mecanismos bioactivos y porque constituyen la huella dactilar química de diferentes variedades (Arnoldi *et al.*, 2017).

Las principales técnicas de caracterización y cuantificación reportadas (Arnoldi, 2017; Lindholst, 2010) para cannabis y sus derivados son cromatografía líquida y gaseosa complementando distintos tipos de sistemas de detección. La cromatografía líquida permite determinar la composición de cannabinoides en sus formas neutras y ácidas, mientras que la cromatografía gaseosa posibilita la determinación del perfil composicional de terpenos, cannabinoides totales y posibles contaminantes orgánicos presentes.

El objetivo de este trabajo es realizar un análisis cuali/cuantitativo de diferentes variedades de cannabis empleando técnicas y estrategias cromatográficas acopladas a distintos sistemas de detección.

Parte Experimental

Muestras y reactivos

Las 7 variedades de cannabis analizadas fueron provistas a través del vínculo formal establecido con asociaciones sin fines de lucro (Cannabis Activa y Cameda), las cuales tienen articulación con grupos de pacientes que cultivan sus propias plantas. Las mismas fueron clasificadas de C1 a C7.

Análisis cualitativo

Las muestras C1, C2 y C3 se extrajeron con hexano y dichos extractos fueron analizados por cromatografía gaseosa (Cromatógrafo gaseoso Trace GC Ultra, Thermo Scientific) acoplada a detector de masas (ISQ LT, Thermo Scientific). La identificación de terpenos y cannabinoides presentes se realizó empleando un detector de masas y complementando con los índices de retención cromatográfica (IR) en dos columnas (TR-5MS y TR-waxMS, 30 m x 0,25 mm x 0,25µm). El programa de temperatura usado para los análisis fue: 50°C, 10°C /min hasta 340°C. No fue posible determinar los Índices de Retención de los cannabinoides en la columna Wax por el límite de temperatura permitido para la columna.

Cálculo de los Índices de Retención

Los IR se calcularon empleando un serie de n-alcenos (C8 a C24) como compuestos de referencia, de acuerdo a la siguiente expresión (Van Den Dool H, 1963):

$$RI(X) = 100 \times z + 100 \times \frac{RT(X) - RT(Z)}{RT(Z + 1) - RT(Z)}$$

Donde RI(x) es el índice de retención del compuesto x, z es el número de átomos de carbono del n-alceno eluido antes del compuesto x, z+1 el número de átomos de carbono del n-alceno eluido después del compuesto desconocido x, RT(x) el tiempo de retención del compuesto desconocido x, RT (z) el tiempo de retención del n-alceno eluido antes del compuesto desconocido x, RT (z+1) tiempo de retención del n-alceno eluido después del compuesto x.

Análisis cuantitativo

Las muestras C4, C5, C6 y C7 se extrajeron con hexano y se cuantificó el contenido de THC y CBD. Se tomaron 0,2 g de muestra y se le realizaron cuatro extracciones en 4 mL de hexano, durante 5 minutos a 45°C en baño ultrasónico.

La cuantificación se realizó por cromatografía gaseosa (Cromatógrafo gaseoso Trace GC Ultra, Thermo Scientific) acoplada a detector de ionización de llama (FID). El programa de temperatura del horno utilizado fue: 50°C, 20°C/min hasta 340°C.

Resultados

Las extracciones de las muestras C1, C2 y C3 fueron analizadas mediante CG-EM empleando dos columnas cromatográficas (TR-5MS y TR-waxMS). La similitud de los espectros de masas correspondientes a los distintos compuestos pertenecientes a la familia de terpenos hizo necesario complementar la estrategia de identificación con los índices de retención cromatográfica a temperatura programada. Los resultados correspondientes a la identificación se muestran en la Tabla 1, revelando la presencia de varios terpenos. En las tres variedades se pudieron identificar los siguientes terpenos: m-xileno, o-xileno, limoneno, terpineol, cariofileno, farneseno y α-humuleno. Por otro lado, se analizaron los cannabinoides presentes identificando tetrahidrocannabinol y cannabigerol en las tres muestras mientras que solo se identificó Cannabidiol en C1 y C2 y Cannabinol en C3.

Si bien en general la problemática suele estar centrada en la cuantificación de componentes bioactivos mayoritarios pertenecientes a la familia de cannabinoides, existen antecedentes donde se pone de manifiesto el efecto potenciador o sinérgico

que suelen tener terpenos y sesquiterpenos presentes en los extractos derivados de distintas variedades de cannabis.

Compuesto	Columna TR-5MS				Columna TR-waxMS			
	C1	C2	C3	IR	C1	C2	C3	IR
m-xileno	x	x	x	876.4	x	x	-	1147.7
o-xileno	x	x	x	900.2	x	x	-	1200.7
α -pineno	x	-	x	940.7	x	-	-	1025.9
Limoneno	x	x	x	1041.5	x	x	-	1211
Linalool	x	-	x	1103.4	x	-	x	1551.5
Hexil éster del ácido butanoico	x	x	-	1194.5	-	x	-	1431.4
Terpineol	x	x	x	1219.8	x	-	-	1710.8
Hexil éster del ácido hexanoico	-	-	x	1391.2	-	-	-	-
Cariofileno	x	x	x	1456.8	x	x	x	1626.7
(E)- β -Farnesene	x	x	x	1463.2	x	x	-	1678.4
α -Humuleno	x	x	x	1496	x	-	-	1703.3
β -Bisaboleno	x	x	-	1530.2	x	-	-	1747.5
Cannabidiol (CBD)	x	x	-	2486.8	-	-	-	
Δ -9-Tetrahydrocannabinol (THC)	x	x	x	2605.1	x	x	x	-
Cannabigerol (CBG)	x	x	x	2657.6	-	-	-	
Cannabinol (CBN)	-	-	x	2694.9	-	-	-	

Tabla 1. Composición de volátiles de las muestras C1, C2 y C3.

El procedimiento centrado en extracción total con hexano para fines cuantitativos se realizó sobre otras cuatro muestras (C4, C5, C6 y C7). En este caso se llevó a cabo la determinación cuantitativa de dos cannabinoides con conocidos efectos bioactivos, CBD y THC.

Variedad	CBD (g/g flor)	THC (g/g flor)
C4	0,12	0,08
C5	-	0,14
C6	-	0,11
C7	0,08	0,05

Tabla 2. Contenido de CBD y THC en las muestras C4, C5, C6 y C7

Como se observa en la Tabla 2, en las variedades C4 y C7 están presentes ambos componentes, mientras que en C5 y C6 solo se detecta presencia de THC. Además, las variedades que presentan ambos compuestos tienen mayor contenido de CBD que de THC. C4 es la variedad que presenta más contenido total de estos cannabinoides (0,2 g/g flor).

Conclusiones

Los resultados analíticos del presente trabajo permiten iniciar las estrategias de identificación y cuantificación de especies presentes en derivados cannabicos como herramientas a emplear en el marco de un proyecto de optimización de variables enfocado en la aplicación de distintas técnicas de extracción. A su vez, atendiendo a la demanda social anclada en Organizaciones no Gubernamentales y profesionales de la salud acompañando tratamientos médicos complementarios con extractos cannabicos, permite proyectar estrategias formales de acompañamiento con el objetivo de dilucidar



la dosificación que hoy se realiza, en la mayoría de los casos, sin certezas cuantitativas.

Referencias

1. Arnoldi, S, et al., *Characterization of the Volatile Components of Cannabis Preparations by Solid-Phase Microextraction Coupled to Headspace-Gas Chromatography with Mass Detector (SPME-HSGC/MS)*. Journal of Chromatography Separation Techniques, 2017. **8**(1).
2. Lindholst, C. *Long term stability of cannabis resin and cannabis extracts*. Long term stability of cannabis resin and cannabis extracts, 2010. **42**(3): p. 181-190.
3. Van Den Dool H and Kratz PD, A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas—liquid partition chromatography Journal of Chromatography A, 1963. 11:463–471.

**NUEVO MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE CAFEÍNA EN
MATRICES DE ALIMENTOS BASADO EN LA EXTINCIÓN DE FLUORESCENCIA DEL
FÁRMACO HIPOGLUCEMIANTE GLIBENCLAMIDA.**

González N., Lantmann S., Acebal C.

*INQUISUR (UNS-CONICET), Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur,
Bahía Blanca. E-mail: ngonzalez@inquisur-conicet.gob.ar*

Palabras claves: cafeína, glibenclamida, extinción de fluorescencia, alimentos.

Introducción

La cafeína (CF) es un alcaloide perteneciente a la familia de las metilxantinas con efecto psicoestimulante, ampliamente utilizado a nivel mundial. Se encuentra naturalmente en los granos de café, granos de cacao, nueces de cola, bayas de guaraná y hojas de té, incluida la yerba mate. Los refrescos también son una fuente común de cafeína, así como las bebidas energizantes. La ingesta diaria total varía a nivel mundial, considerándose al café y té como las dos principales fuentes de cafeína.

El consumo moderado de cafeína se considera seguro y su uso como ingrediente alimentario ha sido aprobado, dentro de ciertos límites, por numerosas agencias reguladoras de todo el mundo. Los beneficios de rendimiento atribuidos a la cafeína incluyen la resistencia física, la reducción de la fatiga y la mejora del estado de alerta mental y la concentración. La cafeína recientemente se ha relacionado con la pérdida de peso. A pesar de todos estos beneficios, los posibles efectos negativos del consumo excesivo de cafeína también deben considerarse [1].

En el presente trabajo se desarrolló un método nuevo, simple y rápido para determinar CF en bebidas como café, té y bebidas energizantes. La cafeína altera los patrones de emisión de fluorescencia del fármaco hipoglucemiante glibenclamida (GLB), provocando la disminución de la fluorescencia (extinción o quenching) de esta última [2]. El gráfico de Stern-Volmer ($\log I_0/I$ vs. concentración CF) realizado a partir de las soluciones estándar de CF fue empleado como curva de calibrado. El método fue aplicado al análisis de 11 muestras reales (4 de café, 3 de té negro y 4 de bebidas energizantes), y validado empleando el método de referencia [2].

Resultados

Se llevó a cabo el estudio de la interacción entre la CF y la GLB. Para ello, se prepararon las soluciones estándar a partir de volúmenes crecientes de la solución patrón de CF (200 mg L⁻¹), se les agregó una concentración constante de GLB (16 mg L⁻¹) y se diluyó con una solución de ácido acético pH 3,2 al 30% en acetonitrilo. Luego se llevaron a cabo los espectros de fluorescencia de emisión entre 300 y 450 nm a $\lambda_{exc} = 234$ nm (ancho de banda 5 nm, 470 V). Los resultados se muestran en la Figura 1.

Se empleó el gráfico de Stern-Volmer para explorar el mecanismo de extinción de fluorescencia, resultando en una combinación tanto de procesos dinámicos como estáticos [3].

Se optimizaron aquellos parámetros experimentales que pueden afectar la señal fluorescente, tales como la temperatura (25°C, 33°C y 40°C) y el pH (3,2; 7,0; y 10,0).

Para ello, se llevaron a cabo los gráficos de Stern-Volmer correspondientes. Teniendo en cuenta la sensibilidad en la determinación, se seleccionaron para estudios posteriores un valor de pH de 3,2 y una temperatura de 25°C.

El gráfico de Stern-Volmer realizado con los valores óptimos fue empleado como curva de calibración, obteniéndose los siguientes parámetros analíticos: $\log I/I_0 = (0,008 \pm 0,001) x + (0,0198 \pm 0,001)$, $R^2 = 0,996$, límite de detección = $0,10 \text{ mg L}^{-1}$; repetibilidad (RSD%) 0,43 (n=9); reproducibilidad (RSD%) 1,90 (n=3).

Se llevó a cabo el análisis de muestras de café, té y energizantes por el método propuesto y los resultados fueron comparados con los resultados obtenidos al aplicar el método de referencia mediante un test estadístico, con el que se obtuvieron resultados satisfactorios ($t_{\text{calculado}}=2,63$; $t_{\text{crítico}}=3,18$).

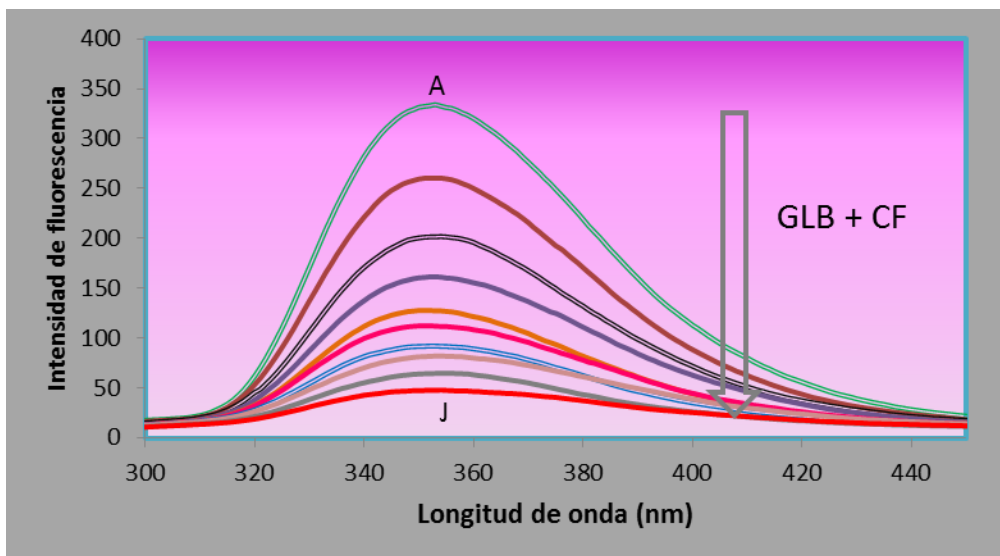


Figura 1. Espectros de fluorescencia de GLB (16 mg L^{-1}) en presencia de diferentes concentraciones de CF (pH 3.2, 25 °C). La concentración de cafeína varió de 0 mM (A) a 100 mM (J). La dirección de la flecha indica la disminución en la intensidad de la respectiva fluorescencia de pico.

Conclusión

Se desarrolló un método para la determinación de CF en diferentes bebidas basado en el fenómeno de “quenching o extinción de fluorescencia sobre la señal de la GLB. El método propuesto es simple, rápido, y requiere de instrumentación sencilla, asequible en cualquier laboratorio de análisis. Además, no requiere un tratamiento previo de la muestra, por lo que simplifica notablemente la determinación. Esto es posible porque el fluoróforo usado (GLB) no mostró sensibilidad a la matriz de las muestras, presentando una mayor selectividad en comparación con métodos similares que se pueden encontrar en la bibliografía.

Se concluye que el método desarrollado ofrece una excelente alternativa para la determinación del contenido de CF en muestras de alimentos y podría utilizarse para realizar análisis de control de calidad rutinarios.



Referencias

- [1] Cyril Willson, The clinical toxicology of caffeine: A review and case study, Toxicology Reports Volume 5, 2018, Pages 1140-1152.
- [2] Pearson's Composition and Analysis of Foods 9th edn, 1991, page373.
- [3] J. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd Edn, Springer.

EXTRACCIÓN Y DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE HORMONAS ESTEROIDEAS EN MUESTRAS AMBIENTALES

Maite V. Aguinaga Martinez, Natalia Llamas, Florencia C. San Román Nápoli, Francisco Ávila Orozco, Claudia Domini y Carolina Acebal

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina
email: aguinaga.mai@gmail.com

Introducción

Los contaminantes emergentes son, por definición, sustancias químicas, productos y materiales que se encuentran diseminados en el medioambiente y son detectados cada vez más frecuentemente en suelos y aguas superficiales, subterráneas y de consumo ^[1]. Dentro de este grupo se encuentran las progestinas las cuales son hormonas esteroideas empleadas como métodos anticonceptivos y de fertilización. Estas sustancias son introducidas continuamente e inevitablemente al medioambiente principalmente a través de efluentes industriales y de plantas de tratamiento de aguas. Su peligrosidad radica en que pueden actuar como disruptores endócrinos, lo que significa que son capaces de interrumpir los procesos fisiológicos controlados por hormonas; es decir, pueden modificar la biosíntesis, transporte y metabolismo de los esteroides sexuales de los organismos acuáticos e incluso el del ser humano a muy bajas concentraciones ^[2,3].

En este trabajo se realizó la extracción y determinación simultánea de tres progestinas de uso masivo: levonorgestrel (LV), medroxiprogesterona (MPG) y noretisterona (NET) en muestras ambientales. La extracción se llevó a cabo mediante la técnica de extracción en fase sólida (SPE), empleando por primera vez nanotubos de carbono oxidados (ox-MWCNTs) como adsorbente. El procedimiento de extracción fue automatizado empleando la técnica de análisis por inyección en flujo (FIA) y se optimizaron las variables experimentales correspondientes. La separación y determinación de los analitos se llevó a cabo por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección UV.

Resultados

El procedimiento de SPE se realizó utilizando un sistema FIA simple acoplado a una columna de extracción (3,2 cm x 0,4 cm d.i.) empacada con 60 mg de ox-MWCNTs que fueron sintetizados en nuestro laboratorio.

Los parámetros que afectan la extracción, como volumen de muestra (100,0 mL), eluyente más adecuado (acetonitrilo), volumen de eluyente (1,0 mL) y caudal (0,98 mL min⁻¹), fueron estudiados para cada analito de forma univariante, obteniéndose un factor de preconcentración de 100.



La separación cromatográfica de los analitos se realizó en un HPLC con detector UV y se optimizaron las variables experimentales tales como temperatura a 25°C utilizando como fase móvil una mezcla de acetonitrilo-agua (50:50) a un flujo de 0,3 mL min⁻¹. La completa separación de los analitos se logró en un tiempo de 15 minutos.

Se evaluaron los parámetros analíticos para cada uno de los analitos, obteniendo buenos resultados para el método propuesto (Intervalo lineal: 0,90-9,00 µg L⁻¹; coeficiente de determinación: R²>0,99; repetibilidad y reproducibilidad: RSD (%): 0,8-4,6%; límites de detección: 0.05-0.14 µg L⁻¹).

El método fue aplicado a muestras de agua reales, las cuales fueron tomadas del arroyo Napostá y de pozo, ambas muestras pertenecientes a la ciudad de Bahía Blanca, Buenos Aires. Debido a que las progestinas estudiadas no fueron detectadas en las muestras, en los límites de detección alcanzados por el método propuesto, se procedió a fortificarlas a tres niveles de concentración diferentes para los tres analitos en estudio (2,5, 5,0 y 7,5 µg L⁻¹) y se calcularon los porcentajes de recuperación para la validación del método. Los valores obtenidos variaron entre 73,8% y 121%, con la mayoría de los resultados entre 89,3% y 114,6%.

Conclusión

El método propuesto presentó por primera vez la posibilidad de emplear los ox-MWCNT como adsorbente para la SPE de LV, NET y MPG a niveles trazas en muestras de agua natural. La automatización del procedimiento de SPE permitió la disminución en el uso de solventes orgánicos (y una muy buena reproducibilidad. Además, el método presentó valores satisfactorios para los parámetros analíticos calculados. El método FIA-SPE fue aplicado a muestras reales de agua ambiental, con las cuales se obtuvieron valores de recuperación aceptables para la determinación de los analitos en estudio a niveles de µg L⁻¹.

Por lo tanto, el método FIA-ox-MWCNTs-SPE se propone como un nuevo procedimiento para realizar la extracción y preconcentración de las progestinas estudiadas.

Referencias

- [1] Anastas, N. Overview of Chemicals of Emerging Concern. To be Presented at PCWWA November meeting, Halifax, MA, November 18, 2015. [citada 01 de marzo de 2018]. Disponible en internet en: https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=311604.
- [2] L. Yang, T. Luan, C. Lan, Journal of Chromatography A, 1104 (2006) 23-32.
- [3] H. Scaglia, C. Chichizola, M. C. Franconi, B. Ludueña, C. Mastandrea, J. Scaglia, Reproducción 24 (2009) 74-86.

**APLICACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADOS BASADOS EN
RADIACIÓN UV PARA LA DEGRADACIÓN DE METSULFURON METIL EN
MUESTRAS DE AGUA**

Florencia C. San Román Nápoli, Natalia Llamas, Maite V. Aguinaga Martínez, Claudia E. Domini, Carolina C. Acebal.

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina. E-mail: aguinaga.mai@gmail.com; fsanromannapoli@gmail.com

Introducción

La contaminación es uno de los problemas ambientales más importantes que afectan al planeta, y puede surgir a partir de ciertas manifestaciones de la naturaleza (fuentes naturales), o bien, debido a los diferentes procesos productivos de los humanos (fuentes antropogénicas) que conforman las actividades de la vida diaria [1,2].

Dentro de los contaminantes ambientales se encuentran los plaguicidas, los cuales pueden clasificarse según el mecanismo de acción sobre la plaga en insecticidas, funguicidas y herbicidas [3]; en el presente trabajo nos enfocaremos en los herbicidas, ya que son uno de los plaguicidas más utilizados por el sector agrícola.

Particularmente, el metsulfuron metil [metil 2-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-ilcarbamoilsulfamoil)benzoato] (MSM), es una de las sulfonilureas más utilizadas como herbicida en el mundo, y en particular en la región agrícola que rodea la ciudad de Bahía Blanca. Es muy probable encontrar MSM y sus productos de degradación en acuíferos y fuentes de agua que pueden usarse para el consumo humano y animal, debido a la poca afinidad del MSM al suelo agrícola sumado a la posibilidad de lixiviación cuando se producen muchas precipitaciones [4].

Las tecnologías de tratamiento de aguas se pueden clasificar en tecnologías de cambio de fase, procesos biológicos y procesos avanzados de oxidación (AOPs); este último se define como un proceso que implica la formación de radicales hidroxilo de potencial de oxidación mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales. Los AOPs basados en radiación UV comprenden procesos basados en la interacción con este tipo de radiación, principalmente UV-C (100-280 nm) y su combinación con diferentes promotores de radicales, tales como H_2O_2 , O_3 o Cl_2 .

En este trabajo se aplicó radiación UV a soluciones acuosas de MSM, a diferentes valores de pH para evaluar el efecto que este proceso de oxidación produce sobre el herbicida, su degradación total o parcial, y la formación de productos de degradación.

Metodología

Para llevar a cabo el procedimiento de fotodegradación, se diseñó un sistema en flujo continuo de manera de asegurar la irradiación completa y uniforme de las soluciones del analito. El sistema consta de una lámpara UV Philips® con bajo contenido de mercurio (15 W, 254 nm), alrededor de cual se enrollaron de forma helicoidal 5,60 m de un tubo de PTFE de 0,3 mm de diámetro interno. La propulsión del fluido en el fotoreactor fue realizada con una bomba peristáltica Gilson® Minipuls 3 utilizando tubos de Tygon® de 0,76 mm de diámetro interno. Los tubos y conexiones para el transporte de fluidos fueron de PTFE de 0,50 mm de diámetro interno. El estudio de fotodegradación se realizó empleando soluciones de MSM de 5 mg L^{-1} , preparadas a pH 1,8; 5,0 y 12,8. Antes de proceder con la fotodegradación se tomó la medida de la

absorbancia de las soluciones preparadas. Luego las soluciones fueron propulsadas mediante una bomba peristáltica hacia el fotorreactor en el cual fueron irradiadas durante distintos tiempos. A continuación, se colectaron en una celda de cuarzo de 800 μL y se midieron los espectros de absorbancia correspondientes (190-290nm). Se construyeron gráficos de absorbancia en función del tiempo de degradación, monitoreando la señal correspondiente a 230 nm.

Resultados

Se llevó a cabo la fotodegradación de las soluciones de MSM, preparadas a distintos valores de pH. Los tiempos de fotodegradación elegidos fueron 0,33; 0,42; 0,60; 0,70; 1,03; 1,70; 3,77 y 19,00 minutos. Se priorizó estudiar el comportamiento del MSM en los primeros minutos de irradiación ya que fue donde se observó la mayor disminución de la señal. Se llevó a cabo la medida del espectro correspondiente para evaluar la variación del mismo, y se construyó para cada pH el correspondiente gráfico de la señal (a 230 nm) vs el tiempo de degradación. A pH 1,8 y 5,0 se observó la mayor degradación, obteniéndose porcentajes de degradación de 88,8 y 76,9 %, respectivamente para los 19 min de irradiación. Por otro lado, a pH 12,8 si bien puede observarse una disminución de la señal de absorbancia, no se logró degradar al mismo nivel, obteniéndose porcentaje de degradación de 56,1%.

Los resultados obtenidos mediante este procedimiento fueron comparados con los obtenidos para las mismas soluciones llevando a cabo una sonodegradación (Potencia: 130 W, Frecuencia: 20 kHz, Punta de titanio de 9,5 mm de diámetro Amplitud: 90%, Ciclos: 50 s on 10 s off), resultando más eficiente el proceso de fotodegradación.

Conclusiones

Al aplicar radiación UV, se puede obtener una variación significativa en los espectros de absorción correspondientes, traducida en una marcada disminución de los valores de absorbancia medidos alrededor de 230 nm, obteniéndose como mejor resultado la degradación del herbicida a pH 1,8.

Por lo tanto, teniendo en cuenta estos resultados, la degradación del MSM mediante radiación UV podría emplearse para la remoción de este herbicida presente en cuerpos de agua.

Referencias

- [1] Enkerlin, E. C., Cano, G., Garz, R. A., Vogel, E., (1997), *Ciencia Ambiental y Desarrollo Sostenible*, México, International Thomson Editores.
- [2] http://www.ispch.cl/saludambiental/ambiente/quimica_ambiental/contaminacion.
- [3] Bedmar, F. (abril-mayo 2011). ¿Qué son los pesticidas?. *Ciencia Hoy*. 21. 10-16.
- [4] G.C. Fonger, P. Hakkinen, S. Jordan, S. Publiker, The National Library of Medicine's (NLM) Hazardous Substances Data Bank (HSDB): background, recent enhancements and future plans, *Toxicology* 325 (2014) 209–216.

**ESTABILIDAD DE SOLUCIONES DE DITIONITO DE SODIO COMO AGENTE
REDUCTOR DE ARSÉNICO**

Sección: 01) Química Analítica

Diego Semprini, Paula Sarmiento, Agustina Bragas, Brenda Contro, Mariana Muzzio,
Miguel A. Rosa

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Villa María. Av. Universidad 450,
Villa María, Córdoba. diegosemprini@gmail.com

A lo largo de los últimos años, se han estudiado numerosos compuestos como posibles agentes reductores para el arsénico (1), pero solo unos pocos llegan a equiparar la eficiencia de la mezcla reductora propuesta por Johnson y Pilsen (2). Dicha mezcla consiste en NaS_2O_5 (metabisulfito de sodio), NaS_2O_3 (tiosulfato de sodio) y H_2SO_4 , pero presenta los inconvenientes de requerir su preparación al momento del uso debido a su inestabilidad, y de producir gas SO_2 , gas nocivo que puede presentar riesgos para la salud.

El reductor propuesto por Tsang (3), es el ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), reactivo fácil de conseguir, no presenta problemas de manipulación, el cual se agrega de manera directa a la muestra en estado sólido. Este procedimiento resulta coherente dado que las soluciones de ditionito de sodio son inestables, según lo estudiado por Rinker (4), quien describió el mecanismo de descomposición en función del pH y la concentración de ditionito en solución. No obstante, Veguta (5) ha estudiado la estabilidad de las soluciones de ditionito de sodio para su aplicación en el proceso kraft y el efecto de la temperatura, factor que resulta determinante para que la reducción del arsénico se complete en tiempos breves.

El objetivo de este trabajo es obtener una solución de ditionito de sodio estable en el tiempo, y efectiva en la reducción de distintas concentraciones de arsénico. Esta necesidad surge, al minimizar los volúmenes de muestras analizadas, para los objetivos perseguidos se han disminuido 1:10 la cantidad de muestra analizada, por ende se debe disminuir en igual proporción la cantidad de ditionito de sodio sólido. La adición por muestra estará el orden de 0,7mg, esta cantidad difícilmente pueden ser pesadas con precisión incluso en balanzas de cuatro decimales.

Se analizaron alternativas para la estabilización de las soluciones de ditionito a través del control del pH, el comportamiento de estas soluciones en el tiempo y su influencia en la medición por técnicas espectrofotométricas.

Se estudiaron tres soluciones de ditionito con una concentración de 1,5 g/L: una solución sin estabilizar (D), una alcalinizada con NaOH (DNaOH) y una alcalinizada con KOH (DKOH). De acuerdo a Veguta (5), las soluciones de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ son estables a pH cercano a 12,5, por lo tanto este es el valor que se ajustó en las soluciones utilizadas. Se probó en las condiciones propuestas por Tsang (3) (20 min, 80°C) y resultó efectivo al reducir hasta 125 ppb de arseniato. Se realizaron blancos de las soluciones de ditionito, tratándolas a través del mismo procedimiento, pero sin contener arsénico. Se midió la turbidez de los mismos antes y después del tratamiento térmico, y la absorbancia desarrollada.

El análisis de los datos indica que la solución sin agregado de base (BD) presenta inestabilidad en el tiempo en las mediciones de turbidez y una absorbancia creciente. Por otro lado, las soluciones estabilizadas con hidróxido de potasio (BDKOH), si bien la absorbancia medida es estable, los valores de turbidez son muy variables, lo cual podría ocasionar dispersión en los valores de absorbancia determinados por la

técnica. Si bien la turbidez de la muestra con agregado de NaOH (BDNaOH) presenta valores más altos que la solución sin agregados, estos son constantes en el tiempo, y se refleja en las mediciones de absorbancia, dando blancos de bajo valor y estables. Como conclusión, las soluciones de ditionito de sodio aditivadas con NaOH hasta pH $12,5 \pm 0,2$ resultan de interés para su uso como reductor de arsénico permitiendo la especiación del mismo con un bajo error.

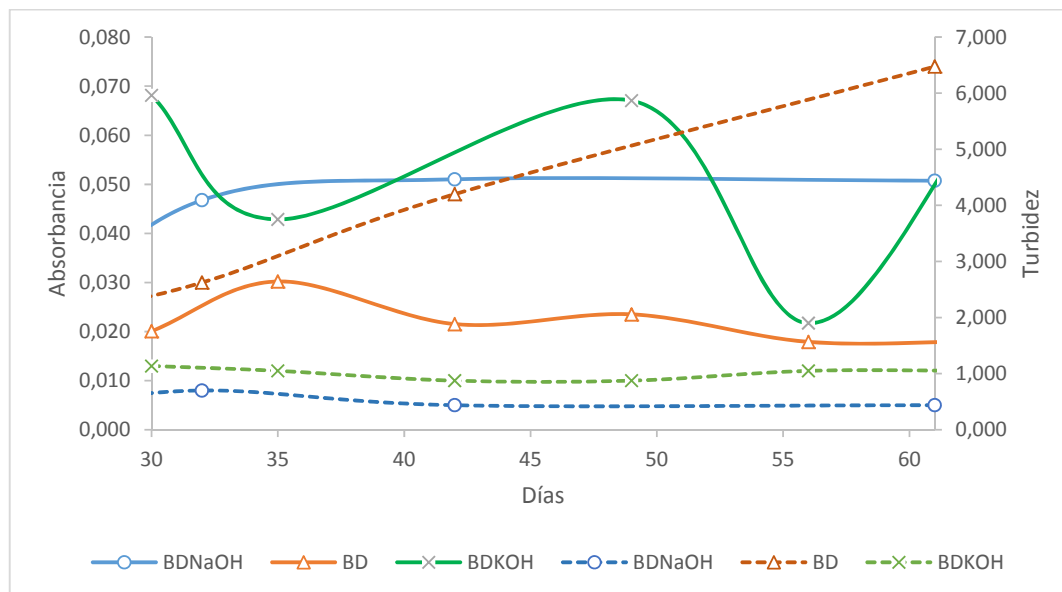


Figura 1 – Resultados obtenidos en los blancos realizados.

Las líneas sólidas representan turbidez (referida al eje vertical derecho), mientras que las líneas de trazos representan absorbancia (referida al eje vertical izquierdo)

REFERENCIAS

1. *Prereduction of arsenic(V) to arsenic(III), enhancement of the signal, and reduction of interferences by L-cysteine in the determination of arsenic by hydride generation.* **Chen, Hengwu, Brindle, Ian D. y Chun. Le, Xiao.** 6, 1992, Analytical Chemistry, Vol. 64, págs. 667-672.
2. *Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate and phosphate in natural waters.* **Johnson, David L. and Pilson, Michael E.Q.** 58, 1972, Analytica Chimica Acta, Vol. 2, págs. 289-299.
3. *Determination of phosphate/arsenate by a modified molybdenum blue method and reduction of arsenate by S₂O₄²⁻.* **Tsang, Susanna, y otros.** 2007, Talanta, Vol. 17, págs. 1560-1568.
4. *Kinetics and mechanism of the air oxidation of the dithionite ion (S₂O₄²⁻) in aqueous solution.* **Rinker, Robert G., y otros.** 5, 1960, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 64, págs. 573-581.
5. *Thermal and alkali stability of sodium dithionite studied using ATR-FTIR spectroscopy.* **Veguta, Vijaya Lakshmi, Stevanic, Jasna S. y Lindstrom, Mikael y Salmén Lennart.** 2, 2017, BioResources, Vol. 12, págs. 2495-2506.

TEST DE BEAM: UNA TÉCNICA SENCILLA Y RÁPIDA PARA LA DETERMINACIÓN DE CBD EN DERIVADOS DE *CANNABIS SATIVA* L.

Fresia Silva Sofrás¹, Daiana Retta¹, Martín Desimone², Catalina van Baren¹

¹Universidad de Buenos Aires. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Cátedra de Farmacognosia-IQUIMEFA (UBA-CONICET)

²Universidad de Buenos Aires. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Cátedra de Química Analítica Instrumental-IQUIMEFA (UBA-CONICET)

Junín 954, CABA.

[✉ fresiamelina@hotmail.com](mailto:fresiamelina@hotmail.com)

Introducción

Cannabis sativa L. es una especie perteneciente a la familia Cannabaceae, conocida a lo largo de la historia de la humanidad por sus aspectos medicinales y recreativos. Su utilización en diferentes campos de la medicina está siendo discutida pero actualmente se reconoce su uso para distintas patologías entre las cuales pueden citarse esclerosis múltiple (disminuye la espasticidad), epilepsia refractaria, síndrome de inmunodeficiencia adquirida (estimulación del apetito) y cáncer (evita náuseas y vómitos provocados por la quimioterapia). Para ciertas patologías se utilizan aceites de cannabis con alto contenido en CBD (cannabidiol).

Debido a un creciente interés y la producción de preparaciones a base de *Cannabis sativa* L. (aceites, resinas, etc), algunos de dudosa calidad u origen, es necesaria una propuesta o desarrollo de técnicas analíticas sencillas que permitan indicar la presencia de CBD en dichos derivados.

Dado que los métodos más citados incluyen técnicas cromatográficas como HPLC o GC, que no representan una aproximación accesible para cualquier institución de salud, se propone en este trabajo reivindicar una prueba colorimétrica fácil como lo es el *Test de Beam*, para la determinación de CBD, ya que es una técnica selectiva para este cannabinoide¹.

Materiales y Métodos

Como parte de asesoramientos técnicos que se ofrecen en la cátedra de Farmacognosia- IQUIMEFA (UBA-CONICET) se analizaron dos resinas, dos aceites y un extracto hidroalcohólico.

Para la preparación del reactivo del *Test de Beam* se utilizó KOH al 5% en etanol.

El ensayo consistió en la adición de dos o tres gotas del reactivo directamente sobre una porción de las muestras. Un cambio gradual de coloración tendiendo al rojo, violáceo indicaría la presencia de contenido de CBD. Como es una reacción dependiente de la concentración, cuanto mayor es la coloración mayor es el contenido.

Asimismo, la presencia o ausencia de CBD en las muestras se corroboró mediante HPLC².

Resultados

Una resina y un aceite presentaron una coloración rojo- violácea luego de la prueba de Beam, lo que indicaría un resultado positivo para la presencia de CBD. Las otras muestras no tuvieron cambios de coloración y por lo tanto no indicaría contenido de CBD en las mismas. Mediante HPLC se evidenció la presencia de CBD en las muestras que dieron positivas y ausencia en las que dieron negativas.

Conclusión



El *Test de Beam* representa una alternativa sencilla, rápida y cómoda para la fácil determinación de la presencia de CBD en muestras a base de derivados de *Cannabis sativa*. El límite de detección según bibliografía es de 1 μg , es decir 0.001 mg. Esta técnica es económica en su desarrollo e instantánea en su reacción. Considerando que puede llevarse a cabo con medios accesibles (ejemplo, en un consultorio, la reacción podría ocurrir en una simple cuchara) abre una puerta para futuros análisis en instituciones de salud que no cuenten con infraestructuras de métodos más avanzados.

Bibliografía

- ¹Joyce, C. R. B., & Curry, S. H. (1970). *The Botany and Chemistry of Cannabis*. London, UK, J. & A. Churchill.
- ²United Nations Office on Drugs, & Crime. (2016). *Recommended methods for the identification and analysis of cannabis and cannabis products*. United Nations Publications.

Agradecimientos

Este trabajo es parte de la tesis doctoral de F. Silva Sofrás en el marco del proyecto P-UE 2017-22920170100046



2-Química Inorgánica y Química Bioinorgánica

COMPLEJOS DE NI(II) CON ÁCIDO BENCENOTETRACARBOXÍLICO

Ana María Atria¹, José Parada¹, Yanko Moreno², Ricardo Baggio³, Octavio Peña⁴

¹Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

²Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Andrés Bello, Viña del Mar, Chile.

³Departamento de Física, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina.

⁴Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, Université de Rennes 1, Rennes, Francia.

Dr. Ana María Atria: aatria@ciq.uchile.cl

INTRODUCCIÓN

La química de coordinación es una de las más importantes y activas áreas de la química inorgánica. Este interés puede ser explicado no solo por las diferentes estructuras y arreglos espaciales presentados por los compuestos de coordinación, sino también por las diferentes propiedades exhibidas (magnéticas, ópticas, electrónicas etc) y sus aplicaciones en diferentes campos [1-4].

En la formación de compuestos de coordinación juegan un importante rol el metal central así como también los ligantes. Desde el punto de vista estructural, los ligantes multicarboxilatos son interesantes debido a las diferentes dimensiones y topologías que pueden presentarse en los compuestos resultantes.

Un ejemplo es el ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico (H₄btc) el cual presenta ocho sitios de unión disponibles para la coordinación y formación de enlaces de hidrógeno, a través de la libre rotación de sus cuatro grupos carboxilato, lo cual le permite formar variadas especies moleculares y ensamblajes moleculares [5-8]

En este trabajo se presenta el estudio de los nuevos complejos [Ni₂(dimepda)₄(btc)((H₂O)₂)]·2CH₃OH·4H₂O, (**1**) y [Ni₂(amp)₄(btc)(H₂O)₂].10H₂O (**2**), donde btc= dianión del ácido 1,2,4,5-benceno tetra carboxílico, dimepda= 2,2-dimetil-1,3- propanodiamina y amp= 2-aminometil piridina.

MATERIALES Y MÉTODOS

Ambos complejos fueron sintetizados por síntesis convencional. Una solución conteniendo ácido benceno tetracarboxílico (1 mmol) e hidróxido de sodio (2 mmol) fue adicionada a una solución acuosa de acetato de níquel (II) (2 mmol). La mezcla resultante fue agitada por 10 minutos, seguida por la adición de una solución metanólica del ligante orgánico (2 mmol): dimepda para el complejo (**1**) y amp para el complejo (**2**). Posteriormente la mezcla se calentó a reflujo por cuatro horas y se enfrió a temperatura ambiente. Cristales adecuados para difracción fueron obtenidos por lenta concentración de la solución.

Los complejos fueron caracterizados por difracción de rayos X, usando un difractómetro Bruker SMART CCD con detector de área., El estudio magnético sobre muestras de polvo, fue realizado usando un susceptómetro Quantum Design MPMS XL5 SQUID con un campo aplicado de 1000 Oe. Los datos fueron corregidos para compensar el diamagnetismo de los átomos constituyentes a través de las constantes de Pascal.

RESULTADOS

La difracción de rayos X de monocristal mostró que ambos compuestos presentan una estructura molecular semejante pero difieren en su empaquetamiento. Ambos consisten en unidades diméricas centrosimétricas en las cuales los cationes Ni(II) se encuentran unidos por el dianión del ácido benceno tetracarboxílico el cual actúa como puente con sus dos grupos carboxilatos coordinados como monodentados. En ellas los centros metálicos se encuentran en entornos octaédricos, unidos a un oxígeno de un grupo carboxilato del ligante btc, cuatro nitrógenos de los ligantes amino (dimepda o amp) y al oxígeno de la molécula de agua tal como se muestra en la figura

En el complejo (1) la presencia de solventes (metanol) y las aguas de solvatación promueven la formación de una estructura supramolecular bidimensional a través de puentes de hidrógeno.

En el complejo (2) en cambio, las 10 aguas de solvatación conforman a través de enlaces de hidrógeno una red 2D densa y torcida paralela a (100). Los dímeros por su parte interactúan entre si formando cadenas paralelas a [100] a través de interacciones no covalentes entre aguas de solvatación y los grupos aminos del ligante amp. Estas subestructuras 1D, a su vez, "perforan" la red de solvatos definiendo una estructura 3D densamente empaquetada.

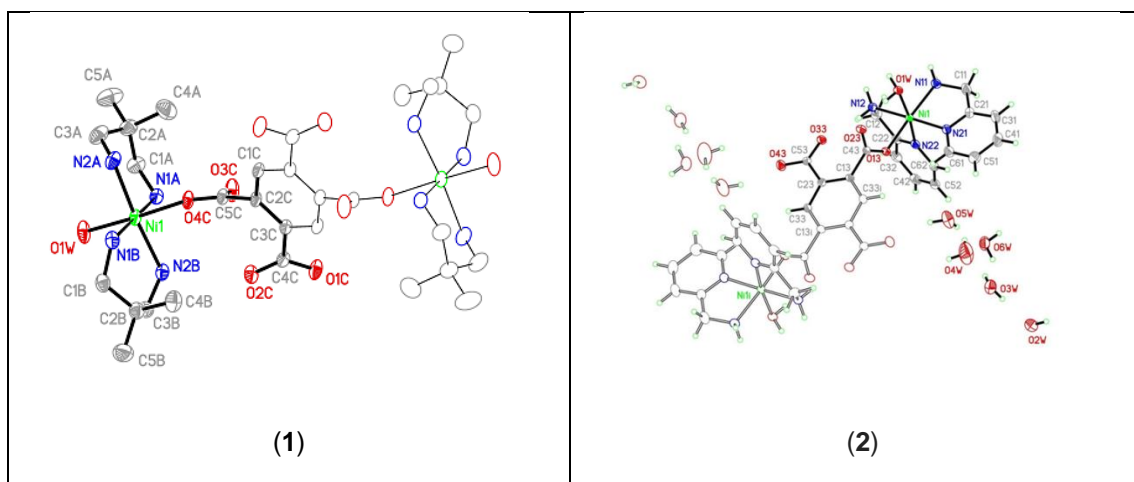


Fig. Estructura molecular del complejo $\text{Ni}_2(\text{dimepda})_4(\text{btc})((\text{H}_2\text{O})_2) \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) y Complejo $[\text{Ni}_2(\text{amp})_4(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2)

El estudio de las propiedades magnéticas está basado en medidas de susceptibilidad magnética. La susceptibilidad fue determinada en función de la temperatura en el rango 2-300K. El cálculo por el método de mínimos cuadrados en el rango de $5 < T < 300$ K permite obtener una temperatura de Weiss de -3,6K para el complejo (1) y -0,7K para el complejo (2). Por otra parte, el ajuste de los datos experimentales con un modelo isotrópico que considera dos centros interactuantes $S=1$ indican que ambos complejos presentan un comportamiento antiferromagnético débil con $J = -0,62 \text{ cm}^{-1}$ para (1) y $J = -3,5 \text{ cm}^{-1}$ para (2) en concordancia a la distancia $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ intramolecular ($> 10 \text{ \AA}$) [9].



AGRADECIMIENTOS

Laboratorio Internacional Asociado "Moléculas y materiales multifuncionales" LIA M3
CNRS N° 1027. Francia-Chile

REFERENCIAS

- [1] L. Carneiro, A. R. Silva, P. S. Shuttleworth, V. Budarin and J. H. Clark. *Molecules* 19 (8), (2014), 11988-11998.
- [2] G H. Le Bozec, T. Renouard. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000), 229-239
- [3] Chong-Chen Wang, Yan-Qiu Zhang, Tian Zhu, Xiao-Ying Zhang, Shi-Jie Gao. *Polyhedron*, 90 (2015) 58-68
- [4] a) K. L. Haas and K. J. Franz. *Chem. Rev.*, 109 (10) (2009), pp 4921–4960.
b) Chin-Ti Chen, Kenneth S. Suslick. *Coord. Chem. Rev.*, 128 (1993), 293-322
- [5] D.Q. Chu, J.Q. Xu, L. M. Wang, A.Q. Tang, I. Ye. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001), 1135–1137.
- [6] Y. B. Go, X. Wang, E. V. Anokhina, A. J. Jacobson. *Inorg. Chem.*, 44 (2005), 8265–8271.
- [7] F. Rochon Fernande, G. Massarweh. *Inorg. Chim. Acta.*, 304, (2000), 190–198.
- [8] A.M. Atria, M. T. Garland, R. Baggio. *Acta Cryst.*, C70 (2014), 541–546
- [9] A. Earshaw. *Introduction to magnetochemistry*. Academic Press, London (1968)

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES BIOLÓGICAS DEL COMPLEJO MONONUCLEAR [Co(acetato)₂(abimid)₂]

Ana María Atria¹, José Parada¹, Laura Navarro², Gino Corsini^{2*}

¹Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

²Instituto de Ciencias Biomédicas, Facultad de Ciencias de la Salud. Universidad Autónoma de Chile. Santiago. Chile.

Dr. Ana María Atria : aatria@ciq.uchile.cl

INTRODUCCIÓN

Los iones metálicos son importantes no solo para la industria sino también en sistemas biológicos donde juegan un importante rol en reacciones enzimáticas y fisiológicas [1]. En los últimos años la aplicación de complejos metálicos se ha incrementado en relación a su actividad como agentes antibacterianos y antifúngicos, así como también por sus propiedades citotóxicas como agentes antitumorales entre otras [2,3]. Algunos estudios han sugerido que los compuestos metálicos pueden también ser usados como drogas neurológicas y que pueden actuar como inhibidores de bombas de eflujo. Las bombas de eflujo son mecanismos generales responsables de la resistencia a los antibióticos en las bacterias [4,5]. Un interesante grupo de ligantes son los benzoimidazoles los cuales junto con sus complejos metálicos presentan actividad biológica [6].

En este trabajo hemos determinado el efecto antibacteriano *in vitro* del complejo [Co(acetato)₂(abimid)₂] (1) (abimid=1H-benzimidazol-2-amino), mediante ensayos de difusión en placa, ensayos de inhibición de la cinética de crecimiento bacteriano.

Hemos estudiado, mediante ensayos en placa usando una bacteria resistente a la tetraciclina, la interacción del complejo con bombas de expulsión de antibióticos y, el efecto citotóxico en células humanas no tumorales.

PARTE EXPERIMENTAL

La actividad antimicrobiana se determinó por el método de difusión en disco sobre bacterias Gram-positiva (*Enterococcus faecalis* ATCC2912, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* ATCC25923, y *Micrococcus sp.*) y Gram-negativa (*Escherichia coli* HB101, *Salmonella enterica serv. Enteritidis* ISP/953, *Klebsiella pneumoniae* RyC492, y *Pseudomonas aeruginosa* PAO1). La concentración mínima inhibitoria (MICs) fue determinada como la más baja concentración de droga que inhibe el crecimiento visible de bacterias y un ensayo colorimétrico basado en el uso de β -galactosidasa como marcador de lisis celular fue usado para determinar la acción bactericida o bacteriolítica del complejo [7].

Test de inhibición de crecimiento de *E. coli* mutante

El test de inhibición de crecimiento fue realizado usando una cepa mutante de *E. coli* K12 para receptores de membrana externa de sideróforos (fhuA, fepA, fiu y cir), un gen de permeasa lactosa (lacY) y sistema de translocación (tonB, exbB y exbD) para definir si estas proteínas pueden estar involucradas en la posible captación del complejo en la bacteria.

Ensayo de inhibición de bombas de eflujo

Para determinar si el complejo (1) tiene la habilidad de inhibir bombas de eflujo, se usó el método de difusión en disco usando la bacteria *Pseudomonas aeruginosa* O400. Esta bacteria tiene resistencia a la tetraciclina a través del sistema de bombas de eflujo mediado por el complejo de proteínas MexAB-OprM, MexCD-OprJ y MexEF-OprN [8].

Efecto citotóxico

La citotoxicidad del complejo fue testeado *in vitro* usando cultivos de células de riñón humano (células HEK293) y células de fibroblastos humanos crecidos en un medio DMEM más 10% de suero fetal. El número de células muertas fue determinado por ensayos MTT.

RESULTADOS

Los ensayos sobre actividad celular indican que el complejo (1) presenta actividad antibacteriana, mediante un efecto bacteriostático, frente a todas las bacterias ensayadas a diferencia del ligante abimid que sólo presenta una ligera actividad sobre *P. aeruginosa*. El acetato de cobalto presenta zonas de inhibición más discretas que el complejo (1) siendo *Bacillus subtilis* resistente a esta sal.

Los valores de MIC para el complejo (1) están todos en el rango micromolar, presentando el menor valor de MIC para *P. aeruginosa* mientras que la tetraciclina presenta el mayor valor.

Al analizar el posible mecanismo de entrada al citoplasma celular se encontró que la actividad del complejo (1) frente a *E.coli* mutada para los receptores externos de sideróforos, mencionados anteriormente, es disminuida en comparación a la actividad frente a una *E.coli* no mutada indicando, que el complejo requiere para su internalización de los receptores de sideróforos y un sistema de translocación desconocido.

La actividad como inhibidor de bombas de eflujo fue ensayada sobre *P.aeruginosa* O400 usando tetraciclina como antibiótico y carbonilcianuro-m-clorofenilhidrazona (CCCP) como control, encontrándose un incremento de la sensibilidad de la *P. aeruginosa* a la tetraciclina tal como se muestra en la figura.

Finalmente, los análisis de citotoxicidad revelaron que el complejo (1) mostró citotoxicidad frente a células humanas, con un IC50 de 323 µg/mL y 203 µg/mL para células de embrión de riñón y fibroblastos humanos respectivamente.

AGRADECIMIENTOS

Laboratorio Internacional Asociado "Moléculas y materiales multifuncionales" LIA M3
CNRS N° 1027. Francia-Chile

REFERENCIAS

- [1] T. Bugg. Introduction to Enzyme and Coenzyme Chemistry. 1997, 2004. Blackwell Publishing Ltd Oxford OX4 2DQ, UK
- [2] G. Borkow, J. Gabbay. Current Medicinal Chemistry, 12 (2005) 2163-2175.
- [3] A. A Warra, Transition metal complexes and their application in drugs and cosmetics. A Review. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 3 (2011) 951-958.
- [4] K. Lewis, Multidrug resistance pumps in bacteria: variations on a theme. Trends Biochem. Sci. 19 (1994)119-123.

- [5] S. Kumar, M.F. Varela, Biochemistry of bacterial multidrug efflux pumps. International Journal of molecular Sciences. 13 (2012).4484-4495.
- [6] M. Kose, Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of two Cu(II) complexes derived from a benzimidazole ligand. Journal of Coordination Chemistry, 67, issue 14, (2014) 2377-2392.
- [7] A. M. Atria, P. Cortés-Cortés, M.T. Garland, R. Baggio, K. Morales, M. Soto, G. Corsini, J. Chil. Chem. Soc. 56, N°3, (2011) 786-792.
- [8] M.A. Webber, L. J. V. Piddock. The importance of efflux pumps in bacterial antibiotic resistance. Journal of Antimicrobial Chemotherapy. 51 (2003) 9–11.

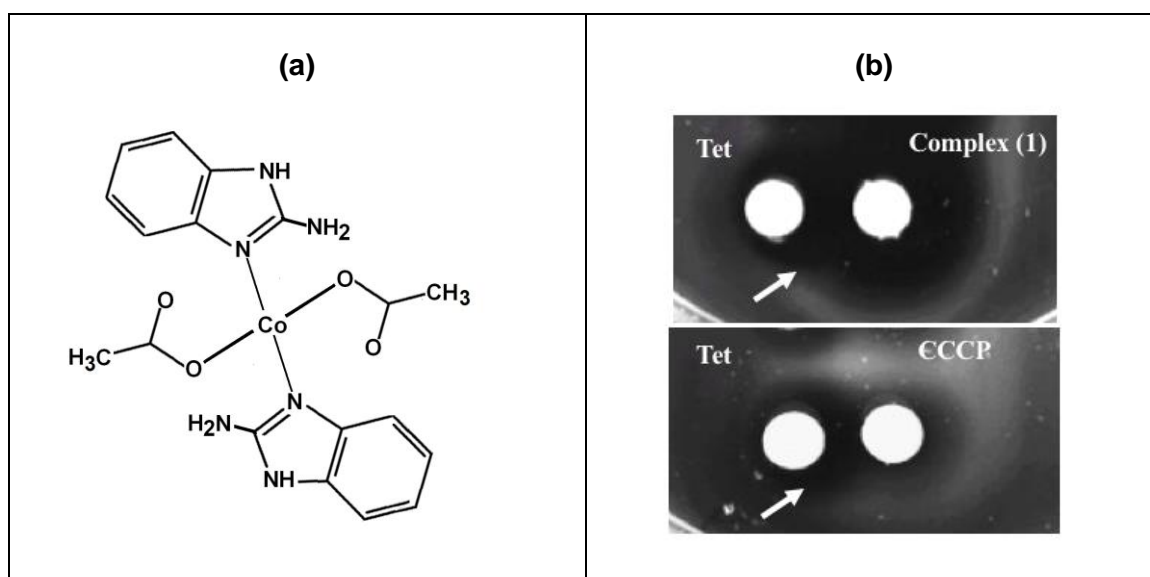


Figura: a) esquema complejo (1) b) actividad inhibitoria de bomba de eflujo del complejo sobre *P.aeruginosa* O400 usando tetraciclina como antibiótico y CCCP

POTENCIALIDAD EN LA ADSORCION DE As DE DIATOMITA TRATADA CON Fe(III)

María José Gonzalez¹, Lia Botto²

¹INREMI (CICPBA-FCNyM-UNLP), 64 y 120 La Plata (1900).
marijogonzalez@quimica.unlp.edu.ar.

²CEQUINOR (CONICETLaPlata-CICPBA-UNLP), Boulevard 120 e/60 y 64 La Plata (1900).

Introducción

El consumo de agua que contiene arsénico en dosis superior a la recomendada por la OMS ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) es nociva para la salud humana requiriendo su tratamiento. Por este motivo, las estrategias tecnológicas emergentes para la remoción de As en aguas subterráneas, basadas en el empleo de adsorbentes naturales, están siendo ampliamente desarrolladas (1,2). Trabajos previos empleando aluminosilicatos naturalmente ricos en hierro o modificados con Fe(III) han conducido al desarrollo de geo-adsorbentes efectivos (2).

Estos estudios sirvieron de base para abordar el análisis de la factibilidad de empleo de diatomitas procedentes de depósitos nacionales como matrices de especies activas que faciliten la eliminación de As en aguas. El término diatomita se utiliza para rocas sedimentarias silíceas, compuestas por la acumulación de restos fósiles de diatomeas. En su estado de mayor pureza contienen más de 80% de sílice, menos de 10% de materia orgánica y menos de 10% de sales, material arcilloso, cenizas, CaCO_3 y óxidos de hierro.

En este contexto se analizó la posibilidad de aprovechamiento de diatomitas mediante modificación química con sales de Fe(III) tendiendo a la formación "in situ" de oxihidróxido férrico (ferrihidrita). La modificación química fue analizada aplicando diferentes técnicas como XRD, análisis químico másico (ICP-AES), microscopía electrónica SEM-EDS y estudios de superficie BET. La factibilidad de uso en la remoción de As fue evaluada mediante la realizaron de ensayos de adsorción analizando comparativamente el comportamiento del material original y el modificado químicamente.

Experimental

La diatomita original (D) procedente de la puna Salteña-Jujeña fue secada a 60°C y se seleccionó la fracción menor a 1 mm. La modificación química fue realizada mediante tratamiento con Fe(III) para la obtención de ferrihidrita, utilizando solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en medio de KOH 1M (relación $\text{Fe}^{+3}/\text{OH}^- = 1/3$), ajustando el pH a 7 (3). La muestra modificada (Fe-D) fue lavada hasta la eliminación total de cloruros y secada. Ambas muestras fueron caracterizadas fisicoquímicamente (DRX, ICP-AES, SEM-EDS y BET).

Los ensayos para evaluar la remoción de As se realizaron en un equipo Jar Test sobre la base de un procedimiento previamente informado (2), empleando un tiempo de contacto de 60 min a 200 rpm, relación sólido/líquido 1/10, pH 7 y concentración de As inicial $1000 \mu\text{g L}^{-1}$. Para favorecer la coagulación se usó solución de PAC (0,193 mg de Al por litro de agua), completando la sedimentación a las 24 hs. La turbidez, se midió en un turbidímetro Hanna HI 93703, comprobando su eficiencia para valores < 3 unidades nefelométricas de turbidez (NTU). La determinación de As se realizó

mediante el método EPA 3015 A/7010. Los ciclos de tratamiento se repitieron hasta el agotamiento del adsorbente, que fue establecido a partir del ciclo en el que la concentración de As en la solución superó el valor de $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Resultados y discusión

La Tabla 1 presenta los resultados del análisis ICP-AES. Por efecto de la modificación puede apreciarse un incremento en el contenido de hierro (~3,5% expresado como $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$).

Tabla 1. Análisis ICP de elementos mayoritarios (% óxidos).

Muestra	D	Fe-D
SiO_2	80,28	76,48
Al_2O_3	8,56	8,60
Fe_2O_3	1,97	5,43
CaO	1,87	1,82
MgO	0,63	0,63
Na_2O	2,38	2,11
K_2O	1,51	1,88
Cr_2O_3	0,01	0,01
TiO_2	0,29	0,3
MnO	0,03	0,03
P_2O_5	0,05	0,11
SrO	0,03	0,03
BaO	0,03	0,03
LOI	2,36	2,54

LOI: pérdida de peso por ignición a 1000°C

El estudio mineralógico mostrado en la Figura 1 no revela cambios estructurales significativos sugiriendo que la fase de hierro producto de la modificación química es de tipo amorfo.

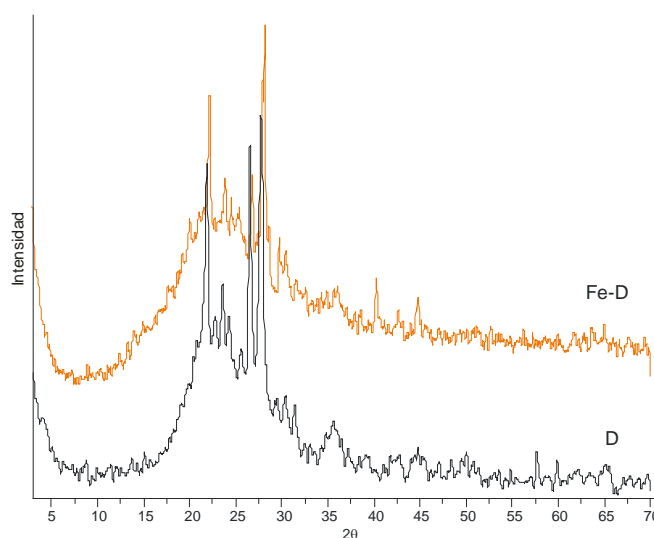


Figura 1. Diagramas DRX para D y Fe-D.

La Figura 2 corresponde al análisis SEM-EDS, donde se observa la morfología típica de las frústulas de diatomeas, revelando un incremento en la concentración superficial de hierro, que oscila entre 8 y 14 % en Fe_2O_3 .

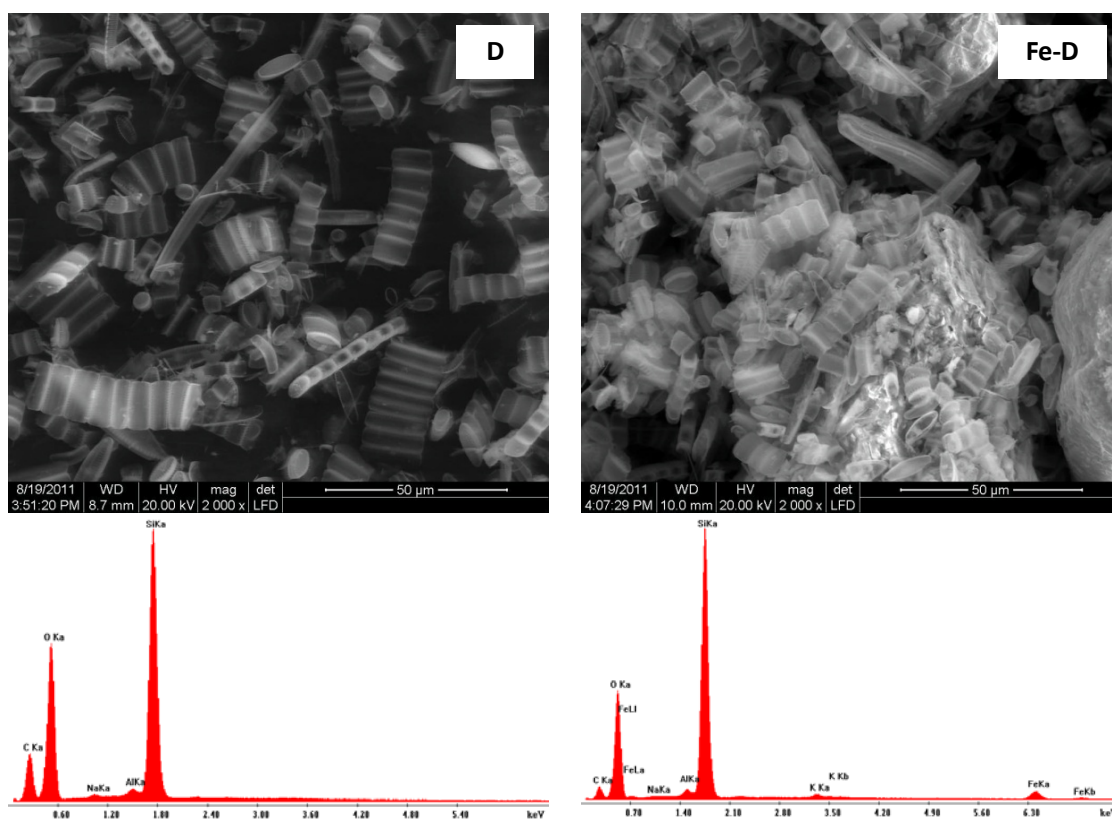


Figura 2. Análisis SEM-EDS para D y Fe-D.

En la Tabla 2 se observan los resultados de las determinaciones de la superficie específica BET (S_{BET}) y del tamaño promedio de poro (DPP). Es evidente el incremento de la S_{BET} como consecuencia de la modificación química, el que se acompaña por una disminución del diámetro medio de poro, efecto que favorece la presencia de sitios activos para la adsorción del arsénico. Las nano-partículas de ferrihidrita se depositan sobre los macro y meso poros de D disminuyendo su diámetro y aumentando la superficie específica.

Tabla 2. Propiedades de superficie.

Muestra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	DPP (Å)
D	10,9	116,5
Fe-D	30,7	78,6

Los estudios de remoción de As demostraron que a diferencia de D, el geo-adsorbente Fe-D resultó efectivo, conduciendo a concentraciones finales inferiores a $10 \mu gAs L^{-1}$ durante 17 ciclos de tratamiento. El pequeño incremento en el contenido de hierro fue suficiente para aumentar el rendimiento operacional del adsorbente, a partir de un aumento en la superficie específica y una disminución en el tamaño de poros, aspectos asociados a la presencia de una fase estructuralmente desordenada precursora de hematita. Cabe destacar que la turbidez se encontró por debajo del límite estipulado en la legislación.

En la Figura 3 se muestra la comparación de la eficiencia de Fe-D con la de otros geo-adsorbentes estudiados previamente (2). La muestra Fe-D presenta un comportamiento similar a otros aluminosilicatos activados con una cantidad similar de

Fe (3-5% como Fe_2O_3). Los efectos de superficie provocados por la depositación de una pequeña cantidad de la fase de hierro ferrihidrita, demuestran que la modificación de la diatomita representa una alternativa promisoriosa y de bajo costo en el desarrollo de materiales naturales adsorbentes para la remoción de arsénico en aguas.

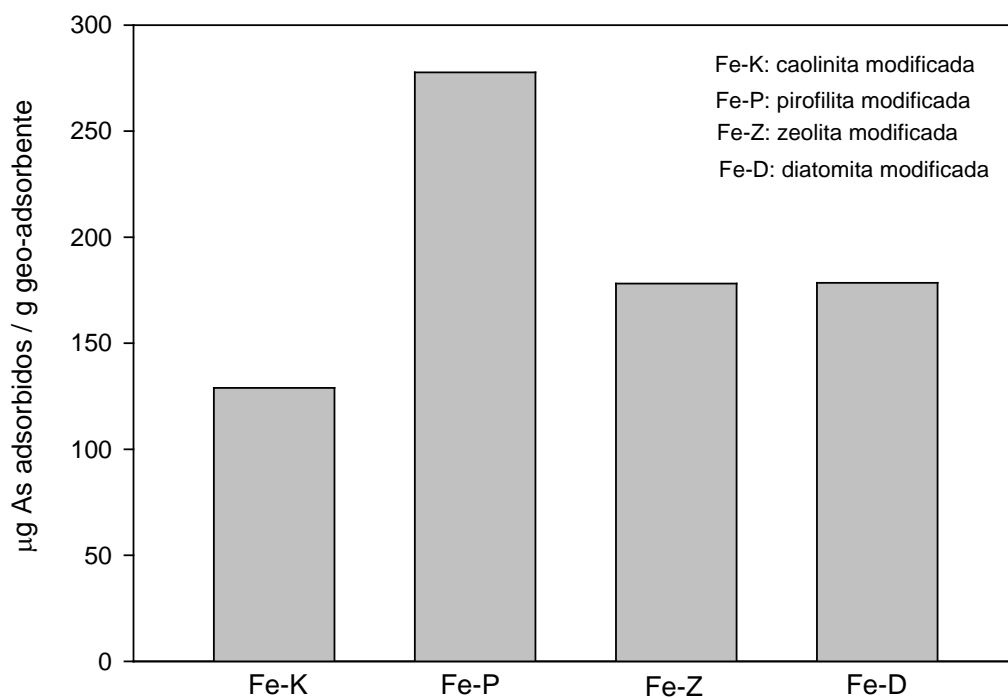


Figura 3. Efectividad de geo-adsorbentes en la remoción de As

Referencias

1. Aredes *et al.*, 2012. *J Cleaner Production* 29-30: 208-213.
2. Botto *et al.*, 2013. *J Environ Sc Engineering A* 2(12A): 744-752.
3. Schwertmann and Cornell, 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, 2nd ed., WILEY-VCH, Weinheim, Germany.

MÉTODO EMERGENTE PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA. UNA ALTERNATIVA SIMPLE Y DE BAJO COSTO

Edgardo Soto¹, Irma Lia Botto², María José González³, Mario Presta¹

¹UNIDAD PLAPIMU-LASEISIC (CICPBA-UNLP), Cno. Centenario e/508 y 509 Gonnet (1897).

²CEQUINOR (CONICETLaPlata-CICPBA-UNLP), Boulevard 120 e/60 y 64 La Plata (1900).

³INREMI (CICPBA-FCNyM-UNLP), 64 y 120 La Plata (1900).
marijogonzalez@quimica.unlp.edu.ar.

Introducción

En la búsqueda de soluciones de bajo costo para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con arsénico, que resulten posibles de aplicar en zonas de elevada vulnerabilidad social y económica, se realizaron ensayos exploratorios sobre la base de resultados obtenidos en trabajos previos en los que se utilizaron aluminosilicatos naturales conteniendo valores variables de hierro (~50% expresado como Fe_2O_3). La efectividad de esos geo-adsorbentes se encuentra ligada a la forma estructural del hierro como especie activa en el material, resultando algunos aluminosilicatos ferruginosos naturales y/o modificados químicamente, aptos para lograr aguas con valores finales de arsénico del orden de 10 $\mu\text{g/L}$ (valor recomendado por la OMS) (1,2).

Muchas otras técnicas emergentes reportadas en literatura para la remoción del arsénico, hacen referencia al empleo de especies minerales o derivadas de éstos (arena recubierta con sales de hierro, así como materiales cerámicos ricos en hierro). Estos adsorbentes son usualmente utilizados en procesos que permiten atender el tratamiento de volúmenes pequeños de agua (3).

Como alternativa relacionada a los procesos mencionados, en la presente comunicación se reportan los resultados preliminares utilizando como adsorbente del contaminante ladrillo industrial molido. El mismo es un material no sólo amigable con el ambiente sino que además cumple con las condiciones fijadas por las tecnologías emergentes en lo referente a accesibilidad, bajo costo, facilidad operativa y manejo de los residuos agotados.

Experimental

El ladrillo industrial fue molido y clasificado granulométricamente, seleccionando el tamaño inferior a 0,149 mm (malla 100). El material fue caracterizado por diferentes técnicas físico-químicas de análisis (DRX, Microscopía SEM-EDS, espectroscopia FTIR y estudios de superficie BET).

La remoción de As fue analizada preliminarmente utilizando condiciones de tratamiento comparables a las empleadas en el proceso estudiado en el laboratorio para la remoción por geo-adsorbentes (1,2). Se empleó agua de red como matriz de la especie arseniato V, conteniendo 240 $\mu\text{g/L}$ de arsénico, valor característico observado en las aguas subterráneas de gran parte de la llanura Chaco Pampeana (4). Se utilizaron los siguientes parámetros operativos: relación adsorbente/agua 1/10, tiempo de agitación 1 hora a 200 rpm, manteniendo posteriormente el sistema en reposo durante 23 horas. En todos los ensayos en la etapa inicial del proceso se procedió al agregado de policloruro de aluminio (PAC) como coagulante (0,193 mg de Al por litro de agua) para lograr valores de turbidez adecuados (< 3NTU). La determinación de As

se realizó por el método ASTM D2972-08 A empleando un espectrofotómetro Merck UV-VIS Pharo 300, en tanto que la turbidez se midió en un turbidímetro Merck Turbiquant 1500T.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra el diagrama DRX del material adsorbente. Se observa la preponderancia de una matriz silícica destacándose la presencia de algunas fases cristalinas como cuarzo y feldespato, restos de minerales de arcilla y óxido de hierro (III). Por espectroscopia FTIR se observa una banda ancha centrada en la zona de los 1000 cm^{-1} coincidente con la preponderancia de la presencia de especies conteniendo Si (cuarzo, feldespato, minerales de arcilla y productos de alteración por efectos de la temperatura de cocción cerámica).

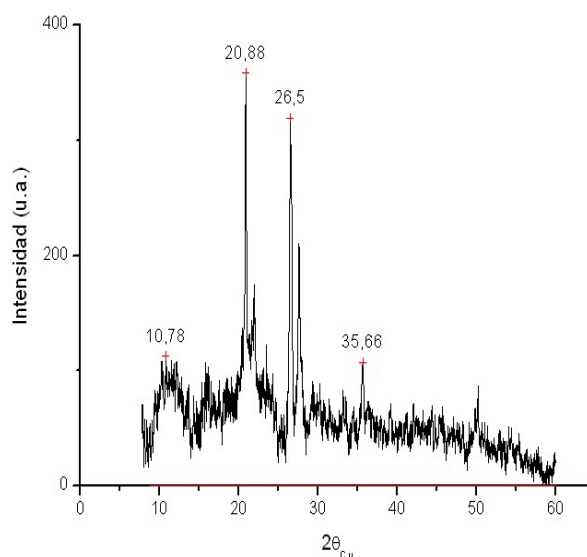


Figura 1. DRX del material adsorbente.

La Figura 2 muestra el material según la técnica de microscopía SEM-EDS, en tanto que la Tabla 1 resume los datos químicos promedio expresados como % de óxidos.

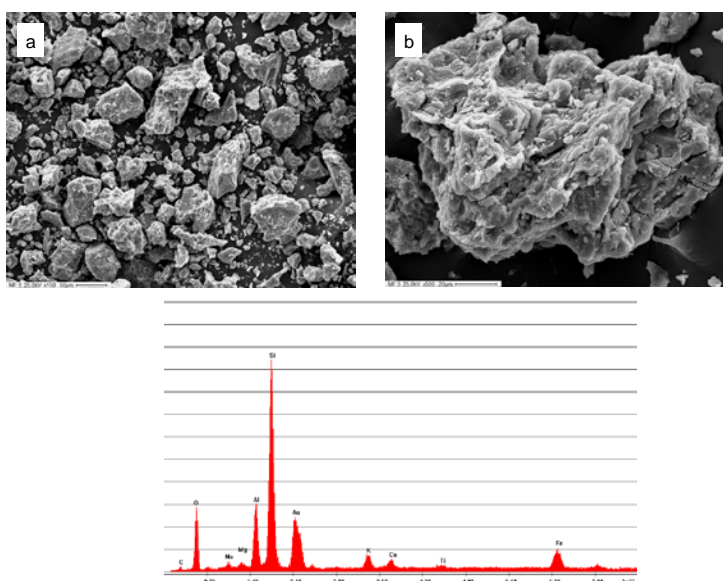


Figura 2: SEM-EDS del material adsorbente a) 150x y b) 500x.

Tabla 1. Análisis EDS de elementos mayoritarios (% óxidos).

Óxido	%
SiO ₂	67,6
Al ₂ O ₃	17,2
Fe ₂ O ₃	7,3
CaO	1,6
MgO	1,3
Na ₂ O	1,9
K ₂ O	2,3
TiO ₂	0,8

Los estudios de superficie revelan valores de superficie específica BET de 1,5 m²/g y tamaño de poro promedio para la adsorción de 13,1 nm. La Figura 3 representa la distribución de tamaño de poro calculada mediante el método DFT (Density Functional Theory) donde se observa el predominio de meso y macroporos.

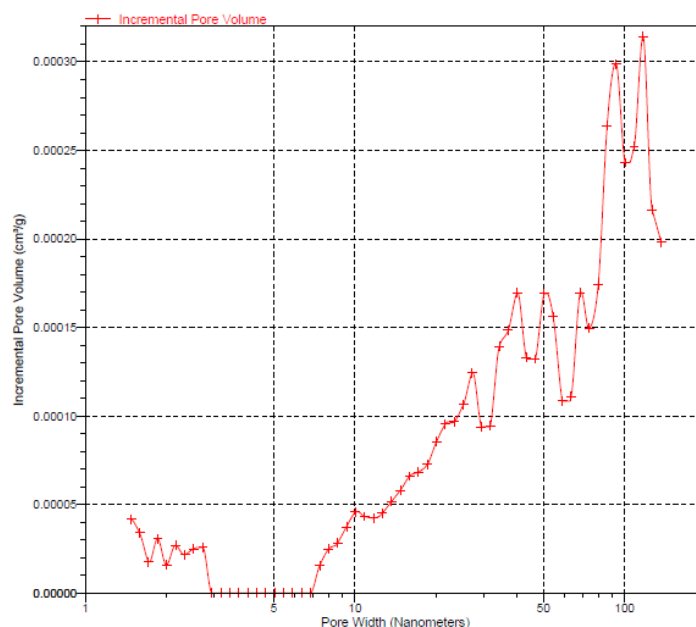


Figura 3. Distribución de tamaño de poro (DFT).

La efectividad del proceso de adsorción se estima a partir del número de ciclos efectivos para los cuales el valor de arsénico en el agua luego del tratamiento no supera los 10 µg/L. Para las condiciones experimentales el número de ciclos alcanzado es de 62, que corresponde a un valor de As removido de 142,6 µg de As por gramo de adsorbente. A partir del ciclo 63 se observa una disminución de la capacidad de adsorción, efecto asociado a la saturación de los sitios activos. Sin embargo, hasta el ciclo 70 la concentración final de As no supera los 20 µg/L.

Es de destacar que los valores de turbidez resultaron menores a 3 NTU, consistentes con los requeridos por la legislación vigente para el agua de consumo humano. Sin embargo, es importante resaltar que ese valor de turbidez se logra a tiempos menores respecto a los observados empleando geo-adsorbentes. Este efecto puede atribuirse al proceso de cocción y sinterizado de la materia prima empleada en la fabricación del ladrillo.



Los resultados preliminares resultan altamente auspiciosos en lo que se refiere al empleo de un adsorbente alternativo, particularmente en lo que respecta al bajo costo y elevada accesibilidad. Se continúan los estudios para optimizar las variables operativas e incluso diseñar estrategias de implementación (batch y continua).

Referencias

1. Soto *et al.*, 2013. *AUGMDOMUS* 5: 109-119.
2. Botto *et al.*, 2013. *J Environ Sc Engineering A* 2(12A): 744-752.
3. Litter *et al.*, 2019. *Science of the Total Environment*, en prensa.
4. Nicolli *et al.*, 2012. *Science of the Total Environment* 429: 36-56.

OPTIMIZACIÓN DE MÉTODOS SEPARATIVOS APLICADOS A ESTUDIOS EN LOTE USANDO ARCILLAS PARA RETENCIÓN DE CR^{3+} EN AGUA

Mangiameli, Ma. Florencia; González, Juan Carlos; Frascaroli, Ma. Inés; García, Silvia; Perez Mora, Bárbara; Bertoni, Fernando; Bellú, Sebastián.

Lugar de trabajo: Área Química General, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Instituto de Química Rosario (IQUIR) – CONICET, Suipacha 531, Rosario, Argentina. mangiameli@iquir-conicet.gov.ar

Sección: Química Inorgánica y Química Bioinorgánica

Introducción

La composición química del agua de los diferentes cuerpos acuíferos está determinada por numerosos factores, entre los que se incluye la lluvia, el volumen del cuerpo acuífero y las descargas de efluentes de origen antrópico, sean estos industriales o peridomiciliarios. Este último factor genera un problema medioambiental importante. La **Biosorción** utiliza biomasa muerta como sorbente, es una técnica con alto grado de captación de metales/metaloideos tóxicos y contaminantes orgánicos. Es económica, escalable y no agresiva con el medio ambiente (1). En este trabajo técnicas de depuración de aguas contaminadas y tratamiento de efluentes industriales efectivos, económicos y de bajo impacto ambiental para contribuir al saneamiento ambiental, utilizando un material mineral provistos por la empresa Tekmin. El material, fabricado sobre la base de minerales originados en algas microscópicas de agua dulce fosilizadas está compuesto principalmente por Diatomita (85,5%), posee una gran capacidad adsorbente, típico de las esmectitas (componente importante de estas diatomitas). Los resultados de las pruebas iniciales indican que posee gran capacidad de retención de iones metálicos. Sin embargo, dada su composición, al ponerlo en contacto con sistemas acuosos, el material se disgrega completamente, formando una suspensión, de la cuál es difícil separarlo. Este trabajo muestra los resultados obtenidos usando de matrices porosas para su encapsulamiento(2-4) y procesos de filtrado.

Resultados

Encapsulado: Se realizaron pruebas de encapsulamiento utilizando Quitosano (4%) en ácido acético 4%, mediante goteo sobre solución de NaOH 2,5 M, obteniéndose esferas de tamaño uniforme. Las esferas se sometieron a agitación continua a temperatura ambiente (durante 24 h) para probar su resistencia mecánica. El resultado mostró inestabilidad parcial de las esferas, se observa un descamado del material que se deposita en el fondo de los recipientes contenedores, cuando se separan las esferas del líquido. Se obtuvieron buenos resultados secando las esferas a temperatura ambiente. El proceso toma 2-3 días, dependiendo de la humedad ambiente. Se realizaron pruebas en sistemas de lote comprobándose que, tanto las esferas húmedas como las esferas secas, al ponerse en contacto con soluciones de iones a pH ácido por tiempos mayores a 30-40 minutos, se produce una significativa alteración de su estructura, acompañado de un importante descamado del material. Esto produce gran dificultad en la separación posterior de la solución en estudio y en la determinación del contenido no retenido del ión contaminante. Por este motivo, se decidió no continuar con su aplicación.

Filtrado: Se armaron pastillas de mineral y aserrín, mediante la técnica de cerámica. Las pastillas obtenidas se quiebran y desgrana fácilmente. Las pruebas preliminares de filtrado, realizadas con el mineral incluido en recipientes armados por un ceramista, y cocidos en hornos especiales, mostraron que el recipiente de arcilla, sin mineral, tardó más de 12 h en filtrar 500 mL de agua y el recipiente de arcilla con mineral incorporado, además de presentar tiempos de filtrado similares, se quebraba fácilmente.

Se decidió intentar un sistema de filtrado más convencional, con papel absorbente hidrofílico provisto por la empresa Tekmin. Se realizaron varias pruebas para determinar la cantidad de capas de papel que permitían el filtrado, a una velocidad adecuada. El estudio se realizó utilizando una columna de filtrado alimentada con solución extraída del sistema (lote) en estudio luego de la interacción contaminante/sorbente. La cantidad de papel de filtrado que mostró un resultado satisfactorio fue igual a 8 capas.

Estudios en lote: Para comenzar con los estudios que permitan determinar los parámetros fisicoquímicos que afectan significativamente la remoción de iones metálicos contaminantes y la optimizar las condiciones de remoción, se realizaron estudios en lote con Cr^{3+} a diferentes concentraciones iniciales y una masa fija del mineral. Entre las condiciones de trabajo, se decidió fijar el pH en un valor aproximado de 3,5 por las características del sistema, ya que el mineral se pulveriza rápidamente a valores de pH menores a 2,5 y el ión en estudio precipita como el hidróxido correspondiente, a valores de pH mayores a 4,5. Las concentraciones iniciales utilizadas se encontraban en el rango de $[\text{Cr}^{3+}]$ 200-300 ppm. Las muestras tomadas del lote fueron filtradas satisfactoriamente con el sistema de papel descrito previamente y las concentraciones del ión pudieron ser cuantificadas sin interferencias. Un ensayo sobre el papel, permitió verificar que la absorción de Cr^{3+} no es significativa. Se obtuvo un 90% de remoción en 60 minutos, a partir de una solución 200 ppm.

Conclusiones

En base a los resultados obtenidos en los distintos sistemas de separación, se concluye que el filtrado utilizando papel hidrofóbico, es la metodología a aplicar, ya que permite una adecuada separación de sorbente mineral y la solución sobrenadante, así como un correcto dosaje del ión en estudio, sumando valor agregado a los materiales comercializados por la empresa Tekmin.

Referencias

- 1- B. Volesky, en Sorption and Biosorption. BV Sorbex, Inc. Editores, (2003), Quebec, Canada, Cap. 1-3.
- 2- F.A. Bertoni, S.E. Bellú, J.C. González, L.F. Sala, Carbohydrate Polymers, 114 (2014) 1–11.
- 3- S.E. Bellú, L.F. Sala, J.C. González, S.I. García, M.I. Frascaroli, P. Blanes, J. García, J.M. Salas Peregrin, A.M. Atria, J. Ferrón, M. Harada, C. Cong, Y. Niwa, Thermodynamic and Dynamic of Chromium Biosorption by Pectic and Lignocellulosic Biowastes, Journal of Water Resource and Protection, Editorial Scientific Research, 2, 2010, 888-897.
- 4- F.A. Bertoni, A. Medeot, J.C. González, S.E. Bellú, L.F. Sala, Journal of Colloid and Interface Science, 446 (2015) 122–132.

Sección: Química Inorgánica y Química Bioinorgánica

**TOXICIDAD AGUDA DE COBRE, DISFUNCIÓN MITOCONDRIAL Y DAÑO OXIDATIVO
MULTIORGÁNICO**

Fabiana Lairión, Juan Manuel Acosta, Celina Morales, Manuel Rodríguez, Ricardo Gelpi, Alberto Boveris, Marisa Gabriela Repetto.

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Cátedra de Química General e Inorgánica, Junin 956, Buenos Aires, Argentina. CP: 1113AAD.
mrepetto@ffyba.uba.ar

El contenido de cobre en el organismo humano es alrededor de 100-120 mg. Se distribuye en distintos tejidos del organismo humano con una relación aproximada del 50% en huesos (42 mg) y músculo esquelético (26 mg), un 15% en la piel, un 15 % en la médula ósea, de un 8% a un 15% en el hígado (10 mg) y un 8% en el cerebro (8,8 mg). El contenido total de Cu en el cerebro es de aproximadamente 2 y 6 μg por g de tejido húmedo en ratas y humanos, respectivamente. El 25% del Cu en el cerebro se encuentra formando parte de la enzima Cu,Zn-SOD, siendo esta la principal cuproenzima del cerebro, lo que significa 1 μg de Cu por gramo de tejido húmedo y 4 μg por g en humanos. El daño oxidativo citosólico y mitocondrial se asocia con la dosis de cobre (Cu(II)) administrada. Resultados previos indicaron que dosis de Cu(II) menores a 5 mg/ kg (administración intraperitoneal (ip)), generan daño oxidativo citosólico; sin embargo, con dosis ligeramente más altas y tóxicas (6-6,5 mg/ kg), la funcionalidad de las mitocondrias se ve afectada por la oxidación de fosfolípidos de membrana, y con dosis superiores a 7,5 mg/ kg los animales mueren una hora después de la sobrecarga aguda del metal. El objetivo de este trabajo es evaluar si los efectos tóxicos agudos del Cu(II) se asocian a la disfunción mitocondrial, daño oxidativo y falla multiorgánica. Las ratas Sprague Dawley macho (200 g) recibieron tres dosis diferentes de Cu(II) (5,0, 6,5 y 7,5 mg/ kg (ip)) y se sacrificaron 1 h y 6 h después del tratamiento. Con una dosis de 5 mg Cu/ kg, el 100% de los animales sobrevive durante 48 h y presentan daño oxidativo a los fosfolípidos y proteínas del hígado. Sin embargo, con dosis entre 6 y 7 mg de Cu/ kg, el 75% de las ratas sobrevive durante 6 h, y con más de 7,5 mg de Cu/ kg, del 75 al 100% de las ratas mueren una hora después del tratamiento. Hipótesis: el daño oxidativo y la muerte por toxicidad aguda del Cu(II) están relacionados con la disfunción mitocondrial multiorgánica progresiva. Se sacrificaron los animales y se extirparon los hígados, los cerebros, los corazones, los riñones y los pulmones de las ratas. Las muestras se procesaron de acuerdo con los métodos de rutina para obtener preparaciones histopatológicas y se tiñeron con hematoxilina-eosina. El índice de congestión (IC) se calculó para cada órgano y dosis. La oxidación de fosfolípidos se midió como sustancias reactivas al ácido tiobarbitúrico (TBARS) y la función mitocondrial (consumo de O_2 , ΔO_2) se evaluó utilizando



un electrodo de oxígeno tipo Clark. La autopsia de estas ratas indicó que todos los órganos estaban afectados, principalmente el corazón, donde se observaron focos de necrosis en el tejido cardíaco. La actividad de los Complejos I-III y II-III mitocondriales se determinó utilizando métodos espectrofotométricos. Los resultados indicaron que los diferentes índices de congestión para los órganos analizados. IC incrementa con la dosis, IC menor a 1 corresponde a dosis de 5 mg/ kg; 0.2 a 1.2 (leve-moderada) a una dosis de 6.5 mg/ kg; e IC superior a 2 (moderado a fuerte) es equivalente a una dosis de 7,5 mg/ kg (25% de supervivencia de ratas). TBARS aumentó en todos los órganos evaluados, de manera dependiente con la dosis (2 a 4 veces con las dosis de 6,5 y 7,5 mg/ kg respectivamente, $p < 0,01$), se observó un incremento del 100% de TBARS en citosol y 120% en mitocondrias de hígado. El ΔO_2 mitocondrial disminuyó cuando se utilizó malato-glutamato como sustratos principalmente en el corazón y el cerebro (36 y 35% con 6,5 mg/ kg de dosis (IC: 0,6 y 2,2, $p < 0,01$) y 42 y 27% con 7,5 mg/ kg, $p < 0,05$, respectivamente), pulmón (42%, $p < 0,05$, a la dosis más baja) e hígado (41%, $p < 0,001$, a la dosis más alta) con IC de 2,0. Con succinato como sustrato, el ΔO_2 disminuyó 30% ($p < 0,01$, 6.5 mg/ kg) y 70% ($p < 0,001$, 7.5 mg/ kg) en mitocondrias de hígado con CI 0,2-2,0; 30% ($p < 0,05$, 7,5 mg/ kg) en mitocondrias de cerebro y 43% en el pulmón (IC: 1,2 y 20% IC: 2,2, $p < 0,01$). La actividad del complejo I-III y II-III disminuyó en el corazón (21%, $p < 0,001$ y 13%, $p < 0,05$, IC: 0,6-2,2) y riñón (23%, $p < 0,01$ y 26%, $p < 0,01$, con un IC de 0,6. respectivamente). Estos resultados indican que el daño oxidativo está asociado a la disfunción mitocondrial y correlaciona con las alteraciones histológicas en la sobrecarga de aguda de Cu(II).

Sección: Química Inorgánica y Química Bioinorgánica

RESPUESTA INFLAMATORIA Y ESTRÉS OXIDATIVO ASOCIADOS A LA TOXICIDAD AGUDA DEL NÍQUEL

Nidia Ferrarotti, Fabiana Lairión, Gustavo Repetto, Alberto Boveris, Marisa Gabriela Repetto.

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Cátedra de Química General e Inorgánica, Junin 956, Buenos Aires, Argentina. CP: 1113AAD. mrepetto@ffyba.uba.ar

Los metales de transición se pueden clasificar en metales redox activos o inactivos según la capacidad de participar en procesos y reacciones químicas de óxido-reducción. Los metales redox activos son principalmente el hierro (Fe) y el cobre (Cu) mientras que el cobalto (Co) y el níquel (Ni) se consideran redox inactivos. El Ni es considerado un elemento ultratraza teniendo en cuenta su presencia en muy bajas concentraciones en los seres humanos. El contenido tisular de Ni es del orden nanomolar por gramo. El Ni puede ingresar en el organismo por inhalación, ingestión y absorción cutánea. La cantidad de Ni absorbida por el tracto gastrointestinal depende de la forma de presentación de este elemento en la ingesta, de la concentración y de la capacidad de absorción. Normalmente sólo el 1 al 2% del Ni ingerido es absorbido. La ingesta diaria de Ni se ha estimado en el rango de 35 a 300 µg por día. Uno de los mecanismos involucrados en el daño oxidativo por toxicidad aguda por metales es la respuesta inflamatoria y la generación de especies reactivas del oxígeno y del nitrógeno. El objetivo de este trabajo fue evaluar si el daño oxidativo a biomoléculas por la exposición a Ni involucra procesos inflamatorios en un modelo de toxicidad aguda en ratas y la respuesta secuencial de eventos asociados al daño oxidativo en hígado. Se administró NiSO₄ (7,5 mg/kg) a ratas Sprague Dawley (200-250 g, ip) y NaCl (0.9%, ip) al grupo control. Se evaluó: dosis-respuesta, tiempo inicial (ti) de alteración de marcadores de daño respecto al control (p<0,01), y el tiempo para el cambio máximo observado (tm) (2-48 h) mediante la determinación de quimioluminiscencia de órgano (QI), especies reactivas al ácido tiobarbitúrico (TBARS), metabolitos del óxido nítrico (NO₂⁻), proteínas carbonilos (CO), actividad de NADPHoxidasas, de glutatión transferasa (GT), de superóxido dismutasa (SOD) y catalasa (Cat) en homogeneizados de hígado; y antioxidantes solubles (TRAP) y TBARS en plasma. Se observó: correlación positiva entre QI y tiempo (r²:0,9400), y NADPHoxidasas y dosis (r²: 0,6966). En hígado: ti:2 h: 38% de aumento (+) de NADPH oxidasa (tm: 24h, (+)138%, C: 88 ± 8 nmol/g), (+) 37% GT (tm:16h, (+)100%, control: 0,73 ± 0,07U/g), (+) 3 veces SOD (tm:6h, (+) 3,5 veces, C: 372 ± 31U/g); ti:4h, (+) 67% NO₂⁻ (Control: 0,58 ± 0,03 µmol/g); ti:16h, (+) 7 veces QI (tm: 24h, (+) 8,5 veces, control: 31 ± 2 x 10⁴ cps/g), disminución (-) 22% Cat (C: 657 ± 31 pmol/g); ti: 24h, (-) 15% TBARS (control: 21 ± 2 nmol/g), (-) 20% CO (control: 0,22 ± 0,1 µmol/g). En plasma, ti:2h, TRAP (-) 44% (tm: 24h, (-) 75%, control : 391 ± 52µM), y ti: 6h TBARS (+) 3 veces (C: 2,7 ± 0.2 µM). El daño hepático aumenta con el tiempo de tratamiento y con la dosis de Ni. En hígado, el aumento de la actividad de NADPHoxidasas, GT y SOD, la generación de metabolitos de NO y consumo de antioxidantes endógenos solubles en plasma, son eventos previos a la



oxidación de fosfolípidos, proteínas y daño hepático determinados por QI. Estos resultados sugieren que la respuesta inflamatoria (2 h), mediada por NO y anión superóxido, y el consumo de antioxidantes (4 y 16 h) son procesos involucrados en la generación del daño oxidativo (16 y 24 h) y toxicidad del Ni. En la sobrecarga aguda con Ni en el hígado, el evento primario sería la activación de NADPH oxidasa, seguido por la activación de SOD que detoxifica el órgano del incremento en los niveles intracelulares de anión superóxido. El consumo del GSH hepático, el incremento de la actividad de las enzimas catalasa y glutatión transferasa detoxifica el órgano de la acumulación de peróxidos inorgánicos y orgánicos. El daño oxidativo y la oxidación de fosfolípidos son posteriores a estos procesos, lo que indicaría que el daño oxidativo sería consecuencia de la acumulación de anión superóxido (O_2^-) y posteriormente de peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Sección: Química Inorgánica y Química Bioinorgánica

ESTRÉS OXIDATIVO POR TOXICIDAD AGUDA DE COBRE: ALTERACIONES EN LA HOMEOSTASIS REDOX INTRACELULAR Y DAÑO HISTOLÓGICO EN HÍGADO Y CEREBRO.

Fabiana Lairión, Juan Manuel Acosta, Mauricio Castro Parodi, Alicia Damiano, Celina Morales, Manuel Rodríguez, Ricardo Gelpi, Alberto Boveris, Marisa Gabriela Repetto.

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Cátedra de Química General e Inorgánica, Junin 956, Buenos Aires, Argentina. CP: 1113AAD.
mrepetto@ffyb.uba.ar

El biometal cobre (Cu(II)) es un oligoelemento esencial para todos los organismos vivos. Desempeña un papel fundamental en todos los sistemas de vida ya que forma parte de los sitios activos de enzimas con funciones diversas: citocromo oxidasa, la isoforma citosólica de la enzima antioxidante superóxido dismutasa, la Cu,Zn-SOD; la dopamina β -monooxigenasa, y la ceruloplasmina. El Cu responde al fenómeno de hormesis, a bajas concentraciones es beneficioso para la salud y cumple funciones biológicas esenciales para el organismo, pero a concentraciones más altas que los niveles fisiológicos es tóxico para las células. La dosis diaria recomendada para la dieta de un humano adulto es de 1-3 mg Cu por día mientras que una ingesta por encima de los 10 mg por día es considerada perjudicial para la salud. La toxicidad aguda del Cu(II) depende de la dosis y del tiempo de exposición al metal. Uno de los mecanismos de toxicidad asociado a este metal es el estrés oxidativo (reversible) mediado por la generación de especies reactivas del oxígeno, principalmente el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) y los hidroperóxidos orgánicos (ROOH), y el daño oxidativo (irreversible) que genera la oxidación de biomoléculas. La sobrecarga aguda de Cu(II) produce disfunción mitocondrial, alteraciones histológicas y cambios en la expresión y actividad de enzimas antioxidantes como una respuesta adaptativa al estrés oxidativo. Esta respuesta está mediada por la vía de señalización del factor de transcripción nuclear (Nrf2-ARE), uno de los mecanismos fisiológicos de la defensa intracelular frente al estrés oxidativo, que controla la expresión de genes y proteínas, y que está implicada en la detoxificación y eliminación de especies oxidantes tóxicas. Objetivo: evaluar si las alteraciones histológicas en el hígado y el cerebro se correlacionan con la dosis administrada, con el contenido de Cu en los órganos, y con los cambios en la homeostasis redox. Se sacrificaron ratas Sprague Dawley macho (200 g) a distintos tiempos (1 h, 6 h y 16 h) de la sobrecarga aguda (dosis (ip) 5,0; 6,5 y 7,5 mg de Cu (II)/ kg). Los órganos se extirparon y las muestras se procesaron para obtener preparaciones histopatológicas que se tiñeron con hematoxilina-eosina. El índice de congestión (IC) se calculó para cada órgano y dosis. La homeostasis redox fue evaluada mediante la actividad de la enzima superóxido dismutasa (SOD1) por espectrofotometría, y por la expresión de Nrf2 en las células (citosol y núcleo) por Western blot. Los resultados muestran que la congestión aumentó con la dosis administrada: IC<1: muy leve (5 mg/kg); IC 1-2: leve a moderada (6,5 mg/kg), IC>2: moderada-fuerte (7,5 mg/kg). En el hígado, el IC aumentó de 0 a 2 con un contenido de Cu de 1,1 a 8,0 μg de Cu/ g órgano, a las 6 h no se observaron cambios significativos en la SOD1 con la dosis de 5 mg/kg, pero incrementó 120% ($p<0,01$) con la dosis de 6,5 mg Cu/kg; no se observó daño histológico.



Nrf2 disminuyó 48% ($p < 0,001$) en citosol pero aumentó 41% ($p < 0,001$) en el núcleo, lo que indica una translocación nuclear, con síntesis y actividad estimulada de SOD1 (1,5 veces ($p < 0,01$) a las 16 h. En el cerebro, la actividad de SOD1 disminuyó 33% ($p < 0,01$) a 46% ($p < 0,001$), cuando aumenta el contenido de Cu y el IC (IC: 0-1; Cu: 0,25 – 0,40 μ g/ g, 1-6 h, dosis 5,0-7,5 mg/Kg); pero SOD1 aumentó 3 veces ($p < 0,05$) a las 16 h (5 mg/kg) y 1,8 veces a las 24 h con la dosis de 6,5 mg/kg ($p < 0,01$). Se observó un incremento del 100% de Nrf2 ($p < 0,01$) a las 6 h solamente en el citosol, lo que indica que la síntesis de SOD1 no se activa a las 6 h de la sobrecarga de Cu(II), sin embargo se encontró daño histológico leve en el órgano. La sobrecarga de Cu(II) produce daño histológico dependiente de la dosis, SOD1 protege el hígado del daño histológico a una dosis más baja, y la activación de la expresión de Nrf2 tiene lugar antes en el hígado que en el cerebro. La actividad de SOD1 y la expresión de Nrf2 no están involucradas en la protección del cerebro frente al daño oxidativo a las 6 horas de tratamiento.

REACCIÓN DE NITROPRUSIATO CON FENILHIDRACINA

Gutiérrez María Marta, Islas Soledad, Almaraz Alejandra

Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Departamento de Química, Funes 3350, (7600) Mar del Plata.

mmgutier@mdp.edu.ar

Introducción

Los mecanismos de reacción de pequeñas moléculas involucradas en el ciclo del nitrógeno son de interés tanto desde el punto de vista aplicado como general. Así por ejemplo el NO coordinado en el anión nitroprusiato $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ se comporta como un electrófilo frente a diferentes sustratos, reaccionando con nucleófilos (Nu) tales como NH_3 , NH_2R , NH_2OH , N_2H_4 , tiolatos, etc. conduciendo a diferentes productos de reducción¹.

En estudios previos, en nuestro laboratorio hemos estudiado las reacciones de ataque nucleofílico de hidracina e hidracinas alquil sustituidas al nitrosilo coordinado en $[(\text{NC})_5\text{FeNO}]^{2-}$.^{2a,b} El mecanismo general encontrado muestra que las mismas son todas dependientes del pH llegando a una saturación a altas concentraciones de HO^- y cuyo valor depende de la posición del sustituyente. Las reacciones responden a la siguiente ley de velocidad:

$$R \text{ (Ms}^{-1}\text{)} = k \times [\text{Nu}] \times [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] / [1 + 10^{(\text{pK} - \text{pH})}]$$

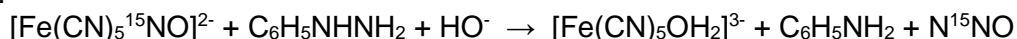
Las características salientes de la reacción, consistentes con la química de las diferentes especies involucradas, se reseñan en el siguiente esquema:



En el paso 1 se sugiere la formación reversible de una especie asociada o aducto (I) involucrando los reactivos. En el paso 2, se consuma la reacción cuando se produce la transferencia electrónica, reordenamiento y ruptura de enlaces en simultáneo con la transferencia al medio del protón, vía la participación del ión OH^- . Este paso se considera que controla la velocidad de la reacción para las hidracinas alquil sustituidas. En este contexto las constantes k y pK que definen la ley cinética reportada pueden interpretarse en términos de k_1 y $-\log(k_{-1}/(k_2 \times K_w))$ respectivamente. En este trabajo extendemos el estudio para las reacciones de $[(\text{NC})_5\text{FeNO}]^{2-}$ con fenilhidracina ($\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$), usando metodología cinética detallada incluyendo marcación isotópica del grupo nitrosilo (^{15}NO). Los resultados reportados aquí agregan importantes comparaciones mecanísticas a las halladas con hidracinas alquil sustituidas y otros hidruros de nitrógeno.

Resultados y Discusión

La reacción con fenilhidracina conduce a la formación de N_2O , fenilamina y $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2]^{3-}$ y se evidencia una cinética independiente del pH en contraste a lo hallado para las hidracinas alquil-sustituidas. La estequiometría se describe por la ecuación:



En la tabla se reportan los valores de la constante de velocidad y parámetros de activación hallados para la adición de hidracina, O-metilhidroxilamina y fenilhidracina al anión $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$

Nucleófilo	$k_1 / M^{-1} s^{-1}$	$\Delta H^\ddagger / kJ mol^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / J K^{-1} mol^{-1}$	ref
$NH_2NH(C_6H_5)^a$	6.5×10^{-2}	29.5	-168.6	Este trabajo
$NH_2OCH_3^a$	4.1×10^{-4}	27	-220	2c
$N_2H_4^b$	0.43	26.8	-163	2 a, b
$N_2H_4^c$	0.43	38	-14	2 a, b

^a independiente del pH, ^b pH 9.2, ^c pH 7.2

Los resultados encontrados en esta investigación son consistentes con el mecanismo propuesto y los productos formados, amina y N_2O , son los previsible cuando la hidracina tiene al menos un nitrógeno no sustituido, $(NH_2NR_1R_2)$, según lo postulado en nuestros trabajos previos^{2a,b}. El valor hallado de la constante de velocidad, k_1 , también es consistente con los observados para otros procesos de adición de nucleófilos nitrogenados al nitrosilmetalato^{1,2}.

A diferencia de las hidracinas alquil sustituidas, para la reacción con fenilhidracina los estudios cinéticos evidencian una reacción independiente del pH, que indicaría que el paso determinante en el mecanismo propuesto es la formación del aducto, tal como lo observado también para *O*-metilhidroxilamina^{2c}. El valor hallado para el parámetro de activación ΔS^\ddagger , grande y negativo, representa una clara evidencia de un mecanismo asociativo dominado por la formación del aducto intermediario (etapa 1). Valores negativos y pequeños de ΔS^\ddagger no se corresponderían con un simple paso, sino que indicarían un mecanismo que involucra varios pasos³, como es el caso de hidracina a valores de pH antes de alcanzar la saturación.

Materiales y Métodos

Todos los reactivos fueron de grado analítico. $Na_2[(NC)_5Fe^{15}NO]^{2-}$ fue sintetizado como se describe en la literatura a partir de $Na^{15}NO_2$ (99% ^{15}N) de isótopos MSD. Las soluciones buffer se prepararon en agua desionizada, fosfato 0,1M, bórax 0.05 M, EDTA 10^{-3} M y NaCl para alcanzar una fuerza iónica 1M. El pH de los mismos se ajustó al valor deseado entre 6 y 9.3 agregando HCl(c) o NaOH usando un pH-metro Hanna HI 9231. Las soluciones de reactivos se burbujearon con Ar para realizar los experimentos en atmósfera inerte.

Los estudios cinéticos a diferentes pH se llevaron a cabo a 25°C y en exceso de nucleófilo para asegurar condiciones de pseudo primer orden. Se realizaron en presencia de pirazinamida (Pza) como ligando secuestrante del $[(NC)_5FeOH_2]^{3-}$ midiendo la formación de $[(NC)_5FePza]^{3-}$ (λ_{max} , 494 nm, $\epsilon=4590 M^{-1}cm^{-1}$)⁴, en un espectrofotómetro de arreglo de diodos Ocean Optics HE 2000. A pH 7 y siempre en exceso de fenilhidracina se varió la temperatura en el rango 18-35°C para obtener los parámetros de activación a través de los gráficos de Eyring. En una corrida cinética típica, una alícuota apropiada de solución concentrada de fenilhidracina se agregó a una solución de nitroprusiato de concentración deseada desaireada con Ar conteniendo pirazinamida. Los productos gaseosos, fenilamina y N_2O , se identificaron usando un espectrómetro de masa Emba II.

Referencias

- 1- a) McCleverty, J.A., *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 403. b) Wang, P.G.; Xian, M.; Tang, X.; Wu, X.; Wen, Z.; Cai, T.; Janczuk, A.J. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 1091. c) Ford, P.C.; Lorkovic, I.M. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 993. d) Butler, R.A.; Megson, I.L. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 1155.
- 2- (a) Chevalier, A.A.; Gentil, L.A.; Amorebieta, V.T.; Gutiérrez, M.M.; Olabe, J.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11238. (b) Gutiérrez, M.M.; Amorebieta, V.T.; Estiu, G.L.; Olabe, J.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 11307. (c) Maria M. Gutierrez, José A. Olabe, Valentín T. Amorebieta *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012** (28), 4433
- 3- Wilkins Ralph G., *Kinetics and Mechanism of reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd Ed, **2002**
- 4- P.J. Morando, V.I.E. Bruyere, M.A. Blesa, J.A. Olabe. *Transit. Met. Chem.* **1989**, *8*, 99

Sección 2 Química inorgánica y Química Bioinorgánica

DEGRADACIÓN CATALÍTICA DEL CATECOL MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA

Fermín Delgado*, Mariana Álvarez, Alejandro Malisani y Mariana Dennehy

INQUISUR/ Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca (8000), Argentina. *e-mail: fermin.delgado@uns.edu.ar

Introducción

El agua de lavado utilizado en los procesos de limpieza de los equipos y las maquinarias de la industria vitivinícola produce efluentes que contienen diversos contaminantes, tales como compuestos fenólicos [i]. Las características físicoquímicas de estas aguas residuales hacen que sean recalcitrantes para los tratamientos anaerobios. Se ha observado que los procesos físicoquímicos convencionales y los tratamientos biológicos comunes no resultan completamente eficientes para la reducción de estos contaminantes orgánicos [ii]. Ante esta problemática, se han desarrollado diversos tratamientos, como los procesos de oxidación avanzada (POAs). Estos procesos se basan en la generación de radicales de alto poder oxidante y con una gran capacidad de degradar los contaminantes. Existen diversos tipos de POAs clasificados en función de la forma de generación de los radicales, tales como procesos Fenton, ozonización en presencia de peróxido de hidrogeno, oxidación electroquímica, fotocátalisis, etc [iii].

En este trabajo se estudió la aplicación de POAs basados en la generación de radicales sulfato. Para ello se sintetizaron catalizadores de cobalto soportado sobre un biocarbón (obtenido de la pirolisis de cáscaras de semillas de girasol) y se estudió su actividad en la degradación de un contaminante modelo (catecol). Como oxidante se utilizó Oxone® (nombre comercial de la triple sal $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$), que genera radicales sulfato al ser activado por el catalizador. Mediante espectroscopia de absorción atómica se cuantificó la carga metálica real de todos los catalizadores preparados.

Resultados

Se realizó la impregnación del biocarbón proveniente de la pirolisis de cáscaras de semillas de girasol, con una solución acuosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, a 90°C , durante 6 hs (BC1Co). A una porción de BC1Co se le realizó una segunda impregnación con una solución acuosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ de mayor concentración (BC2Co). Además se preparó un tercer catalizador, realizando la activación previa del biocarbón con HNO_3 concentrado (BCH1Co). Paralelamente se sintetizó otro catalizador agregando a las cáscaras el precursor de cobalto (BCP1Co) antes de la pirólisis.

El contenido metálico de los diferentes catalizadores se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Contenido metálico [mg Co %]

Catalizador	Contenido metálico
BC1Co	1,25
BC2Co	0,098
BCH1Co	1,02
BCP1Co	4,39

Las reacciones de degradación del catecol se realizaron sobre soluciones acuosas de 50 ppm. Se llevaron a cabo en reactores de vidrio termostatzados a una temperatura de 30°C y con agitación continua. Se tomaron alícuotas de 3 mL durante intervalos de tiempo prefijados y hasta 240 minutos de reacción. La cinética de la reacción se siguió por espectrometría UV-Visible. Se realizaron reacciones control en las mismas condiciones pero con ausencia de catalizador, y por otro lado en ausencia del oxidante. Se ajustaron los parámetros óptimos de reacción (dosificación de catalizador, relación de catalizador: oxidante: contaminante). Los espectros UV-vis de la solución de catecol se registraron en un intervalo de longitud de onda entre 200 y 600 nm con un Espectrofotómetro UV / Vis (Cecil 2021). La dosificación óptima se estableció en 0,045 mmol de metal y 0,17 g de Oxone. El pH se mantuvo entre 2,9-3,1. En las Figuras 1 a 5 se muestran las reacciones control y de degradación realizadas.

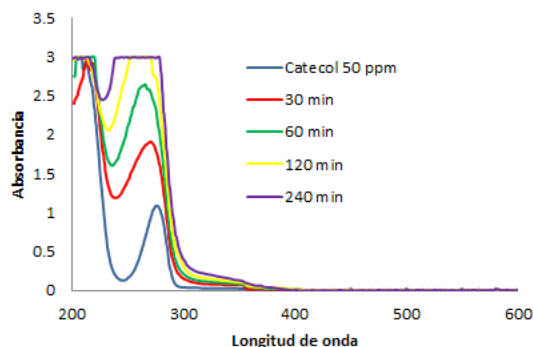


Figura 1: Reacción control del catecol en presencia de Oxone (ausencia de catalizador)

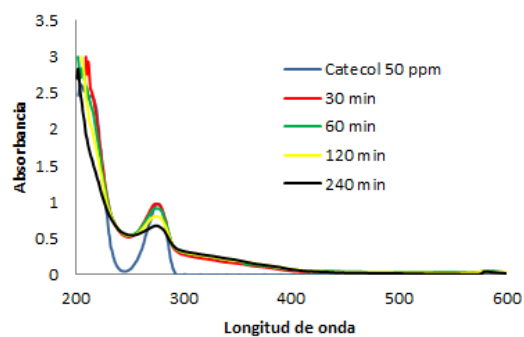


Figura 2: Reacción control catecol en presencia de BC1Co [0,0225 mmol Co] (ausencia de oxidante)

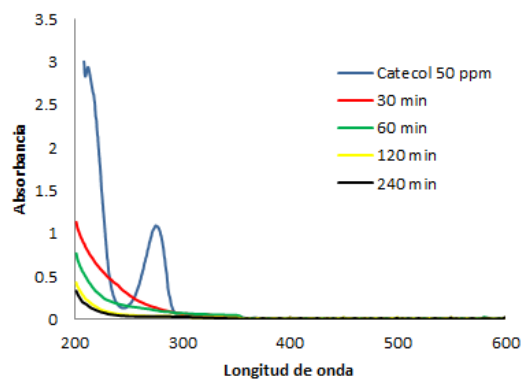


Figura 3: Reacción del catecol en presencia de BC1Co [0,0225 mmol Co] y Oxone

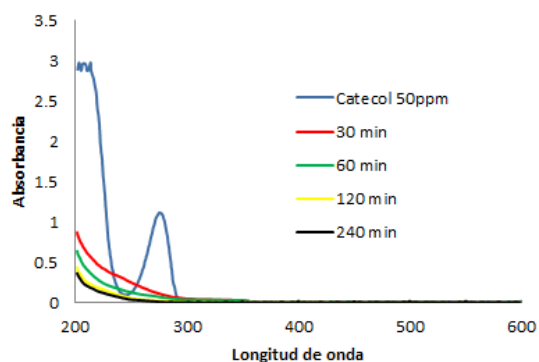


Figura 4: Reacción del catecol en presencia de BC1Co [0,045 mmol Co] y Oxone

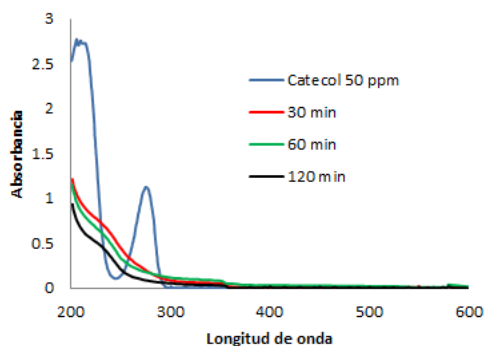


Figura 5: Reacción del catecol en presencia de BC1Co [0,090 mmol Co] y Oxone

Se realizó la determinación de Carbono Orgánico Total (COT) en la solución madre de catecol y en alícuotas tomadas a las 4 hs de reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje de mineralización del catecol

BC1Co [0,0225 mmolCo] + Oxone [0,17g]	BC1Co [0,045 mmolCo] + Oxone [0,17g]
56,7%	71,8%

Conclusiones

Se estudió la degradación de catecol, utilizando catalizadores de cobalto soportado sobre biocarbones provenientes de la pirolisis de cáscara de girasol. Todos los catalizadores sintetizados resultaron activos para la activación del peroximonosulfato. A las 4 hs de reacción se obtuvieron perfiles de degradación que demostraron la ausencia de bandas pertenecientes a anillos aromáticos. Los resultados de COT muestran también un buen porcentaje de mineralización en las condiciones estudiadas.

[ⁱ]A. Vlyssides, E. Barampouti, S. Mai, Wastewater characteristics from Greek wineries and distilleries, Water Sci. Technol. 51 (1) (2005) 53–60.

[ⁱⁱ] T. E. Agustina, H.M. Ang, V.K. Pareek. Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor. Chem Eng J; 135 (2008)151 –6.

[ⁱⁱⁱ]M. S. Lucas, J. A. Peres, G. Li Puma, Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics, Separation and Purification Technology 72 (2010) 235–241.

ALTERNATIVAS DE DOPANTES “B” PARA ESTABILIZAR LA FASE TETRAGONAL SCHEELITA DEL ORTONIOBATO DE LANTANO

Adrián G. Demonte, Beatriz T. Pierini, Silvia A. Alconchel

Química Inorgánica II, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química,
Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe S3000AOM,
salconchel@fiq.unl.edu.ar

Introducción. Entre las composiciones más investigadas de óxidos de fórmula general ABO_4 , se destacan aquellas derivadas de la combinación de lantánidos trivalentes en el sitio A y cationes pentavalentes en el sitio B. Particularmente, el ortoniobato de lantano concentra el interés como potencial conductor protónico y como red huésped auto-activada de iones luminiscentes (ej.: Eu^{3+}). Este compuesto cristaliza a temperatura ambiente bajo la forma monoclinica Fergusonita ($I2/a$) y a alta temperatura con la estructura tetragonal Scheelita ($I4_1/a$). La transición de la fase monoclinica a la tetragonal se ha informado que ocurre en el rango de 510 ± 15 °C. La estabilización a temperatura ambiente de la forma tetragonal predominante estaría inducida por la obtención de nanoestructuras, que dependen del método y de las condiciones de preparación [1-3]. Otra estrategia más eficiente para retener a temperatura ambiente la fase Scheelita consiste en la sustitución parcial del catión Nb^{5+} con V^{5+} [4] y Mo^{6+} [5]. En el caso del dopado homovalente se ha determinado una transferencia de energía eficiente de las unidades VO_4^{3-} hacia el ion Eu^{3+} con una concentración óptima para la luminiscencia roja en 30 % mol. Mientras que con el dopado heterovalente sólo se han informado aspectos estructurales y de conducción eléctrica vinculados a aplicaciones en celdas de combustibles.

En este trabajo se presentan y discuten experiencias preliminares que han permitido la síntesis de la fase tetragonal Scheelita de $LaNbO_4$ con dopantes B heterovalentes (B^{4+} y B^{6+}). El análisis es continuación de un trabajo previo del grupo sobre la forma monoclinica del ortoniobato de lantano, utilizada como matriz huésped del emisor rojo Eu^{3+} en concentraciones variables [6]. Se incluyen avances en la evaluación de la luminiscencia azul de la fase tetragonal estabilizada a temperatura ambiente.

Materiales y Métodos. Las muestras dopadas con 20 % mol de Ti^{4+} , Zr^{4+} , Mo^{6+} y W^{6+} se prepararon siguiendo el procedimiento de la referencia 5, basado en el uso de soluciones acuosas de cada catión y agentes coordinantes (alcohol polivinílico y sacarosa). Los sólidos resultantes de su evaporación a sequedad se calcinaron a 800 °C y se analizaron por difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía láser Raman (LRS) y espectroscopía de fotoluminiscencia (PLS).

Resultados y Discusión. El análisis por XRD reveló que todos los dopantes estudiados estabilizaron a temperatura ambiente la fase tetragonal Scheelita de $LaNbO_4$ (ICSD # 81618). El desarrollo estructural fue significativamente mayor con los dopantes B^{6+} , efecto que también se vio reflejado en la modificación de las características vibracionales registradas en los espectros FTIR y LR, vinculadas principalmente a los grupos tetraédricos NbO_4^{3-} . Tales modificaciones estructurales estarían relacionadas a la supresión de la luminiscencia azul intrínseca del ortoniobato de lantano, perdiéndose la característica de fósforo auto-activado bajo excitación con luz ultravioleta (UV). Con los dopantes B^{4+} la luminiscencia azul fue de menor intensidad respecto al compuesto sin dopar, siendo mayor en el caso del catión Zr^{4+} .



Conclusiones. Se ha demostrado que la combinación selectiva de un procedimiento de síntesis por vía húmeda a baja temperatura, junto a la sustitución de Nb^{5+} por 20 % mol de los dopantes $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ y $\text{Mo}^{6+}/\text{W}^{6+}$, permitieron aislar a temperatura ambiente la forma tetragonal Scheelita de LaNbO_4 . La naturaleza del dopante determinó la luminiscencia azul intrínseca, pudiéndose optar por una matriz no luminiscente o auto-activada para estudiar su potencial aplicación como red huésped del emisor rojo Eu^{3+} . Estas experiencias preliminares, si bien han dado resultados satisfactorios, requieren aún de una optimización de la concentración del dopante B a seleccionar.

Referencias

- [1] M. Salim, Trabajo Final de la Carrera de Licenciatura en Química, Universidad Nacional del Litoral, 2011.
- [2] A Demonte, A. Aguiar, S. Alconchel, XIX Encuentro de Jóvenes Investigadores de la UNL, Química 2015, 4.1.5.
- [3] T. Miruszewski, J. Solid State Chem. 2019, 270, 601.
- [4] S. Wachoswski, A. Mielewczyk-Gryn, M. Gazda, J. Solid State Chem. 2014, 219, 201.
- [5] Y. Cao, N. Duan, X. Wang, B. Chi, J. Pu, L. Jian, J. Eur. Ceram. Soc. 2015. 35, 1979.
- [6] A. Demonte, S. Alconchel, Libro de Trabajos Completos, XXV Jornadas de Jóvenes Investigadores AUGM-UNI 2017, Tomo II, p. 383.

Síntesis y caracterización de materiales con actividad biológica. Evaluación *in situ* de estrés celular durante la encapsulación en sílice de células vivas

Matías Lanús Mendez Elizalde¹, Susana Correa García², Mercedes Perullini¹.

¹ Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE), Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

² Departamento de Química Biológica, Instituto de Química Biológica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. (IQUIBICEN), Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

mlanus@qi.fcen.uba.ar

Motivación: La química sol-gel de la sílice muestra un creciente interés por la síntesis de materiales con actividad biológica (MBA) a través de la encapsulación de macromoléculas y células completas para diferentes aplicaciones, como el diseño de biosensores, biorreactores modulares, dispositivos de filtración o recubrimientos. La encapsulación de entidades biológicamente activas dentro de matrices inorgánicas implica una limitación intrínseca en las condiciones de síntesis, ya que el proceso global debe evolucionar dentro de restricciones químicas biocompatibles (pH, actividad del agua y fuerza iónica) impuestas por el huésped biológico. Entonces, lograr el diseño de materiales biocompatibles sintonizando sus propiedades, requiere estudiar el estrés celular desde la síntesis.

Resultados: Se prepararon hidrogeles de sílice por la vía acuosa libre de alcohol basados en silicato de sodio 27% en aproximadamente 10% NaOH (Aldrich) y sílica coloidal (LUDOX HS40, Aldrich). Se varió la relación de precursores (silicato de sodio : sílica coloidal), el pH (entre 4 y 6,5) y el contenido total de sílice. Se comprobó un marcado incremento en el tiempo de gelificación a menor pH de síntesis, o conforme aumenta la proporción de sílica coloidal y/o la cantidad total de sílice empleada. Se determinaron los perfiles difusionales para cristal violeta en los hidrogeles. Se halló que la difusión aparente es mayor para hidrogeles obtenidos a mayor pH.

Se prepararon hidrogeles encapsulando cepas mutantes de *Saccharomyces cerevisiae* con genes reporteros acoplados al gen GFP (*green fluorescent protein*). Los genes reporteros modifican su nivel de expresión ante estímulos asociados a estrés celular: osmótico, oxidativo, de pH y modificaciones de membrana. Se estudió la fluorescencia de las mutantes *in situ* durante la encapsulación. Se comparó la respuesta inducida por el hidrogel con la respuesta hallada frente a estímulos externos: NaCl, H₂O₂, surfactante SDS y pH. Para el rango de pH elegido, no se detectó cambio en los niveles de expresión de GFP de las mutantes. Se detectó un ligero incremento en la fluorescencia para las mutantes reporteras de estrés de membrana para hidrogeles con menor proporción de sílica coloidal. Para hidrogeles con menor proporción de sílica coloidal, se registraron mayores niveles de estrés osmótico.

Palabras claves: *S. cerevisiae*, estrés celular, encapsulación, sol-gel.

**EFFECTOS ANTITUMORALES INDUCIDOS POR UNA METALODROGA DE COBRE
CON TROPOLONA SOBRE MODELOS CELULARES 2D Y 3D DE CÁNCER DE
MAMA.**

Lucia Santa Maria de la Parra¹, Maria Carolina Ruiz¹, Enrique José Baran¹, Ignacio Esteban León IE*¹.

¹ Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET-UNLP), Facultad Ciencias Exactas, UNLP, Bv 120 1465, 1900 La Plata, Argentina

*Email: ileon@biol.unlp.edu.ar

Introducción

El cáncer es una de las principales causas de morbilidad y mortalidad en el mundo. La Argentina se encuentra dentro del rango de países con incidencia de cáncer media-alta. El tumor más frecuente en mujeres es el de mama con una tasa de 73 casos por cada 100.000 mujeres. [1]

El cáncer de mama se puede clasificar según la presencia de receptores en la membrana plasmática en: receptor hormonal positivo, que poseen el receptor de Estrógeno y el receptor de Progesterona, receptor HER2/neu positivo y triple negativo, el cual no presenta ninguno de los receptores anteriores.

A diferencia del tipo hormonal positivo que se trata con terapia hormonal y el tipo HER2/neu positivo cuyo tratamiento es la terapia dirigida, el tipo triple negativo sólo puede ser tratado con quimioterapia, en particular Doxorubicina, la cual tiene marcados efectos adversos. Por tal motivo es de gran interés desarrollar nuevos compuestos que sean aptos para el tratamiento de los pacientes sin marcados efectos colaterales. En este marco, se ha prestado especial atención a los complejos de cobre (II), debido a su alta capacidad de interacción con el ADN y la eficacia antitumoral in vitro. [2]

Resultados

El compuesto en estudio, Cu(trp)₂, fue sintetizado y caracterizado según lo reportado previamente [3].

Los resultados indicaron que el complejo presentó efectos deletéreos dependiente de la concentración a partir de 5 µM en ambas líneas de cáncer de mama, y a su vez evidenciaron el efecto beneficioso de la complejación, ya que ni el ligando ni la sal de cobre tuvieron efecto deletéreo sobre ambas líneas celulares. Se determinó además el IC₅₀ del complejo en cada línea, obteniéndose los valores 5,2 y 4 µM para la línea MCF7 y MDA-MB-231, respectivamente. De estos valores se desprende que el complejo Cu(trp)₂ posee mayores efectos antitumorales que el Cisplatino tanto en MCF7 [4] como

en MDA-MB-231 [5], y que la Doxorubicina en las células MDA-MB-231 [6], aunque no así en MCF7 [7].

Además, el complejo evidenció un efecto inhibitorio sobre la migración celular en ambas líneas celulares de forma significativa con respecto a la condición control.

En la determinación del mecanismo de acción antitumoral generado por el complejo $\text{Cu}(\text{trp})_2$, se observó que éste no indujo daño oxidativo, en las líneas celulares estudiadas. Por otro lado, al estudiar la externalización de fosfatidilserina se determinó que en la línea MCF7 el complejo produjo un aumento en la población de células apoptóticas tardías al incubarse con $7,5 \mu\text{M}$. En la línea MDA-MB-231 se observó un aumento en las células apoptóticas tempranas cuando las células se incuban con $4 \mu\text{M}$ y un marcado incremento dependiente de la concentración de las células apoptóticas tardías entre $4 \mu\text{M}$ y $10 \mu\text{M}$ a 48 hs de incubación. Estos resultados indicarían que el efecto citotóxico del complejo $\text{Cu}(\text{trp})_2$ involucra la inducción de apoptosis en ambas líneas celulares.

Se procedió a investigar los efectos del complejo $\text{Cu}(\text{trp})_2$ en modelos celulares 3D, denominados esferoides tumorales multicelulares (MTS). Utilizando el método de resazurina se determinó que el complejo $\text{Cu}(\text{trp})_2$ tiene un marcado efecto deletéreo a partir de $5 \mu\text{M}$ sobre la viabilidad de los esferoides de MCF7 en comparación con la condición control. A su vez, el complejo demostró un efecto inhibitorio significativo sobre la migración celular de los esferoides a partir de una concentración de $5 \mu\text{M}$ y sobre la capacidad invasiva de los esferoides a $10 \mu\text{M}$.

Conclusiones

Los resultados demostraron que el complejo de $\text{Cu}(\text{trp})_2$ posee un marcado efecto deletéreo sobre la viabilidad celular tanto en el subtipo hormonal positivo MCF7 como en la línea triple negativa MDA-MB-231, el cual a su vez es dependiente de la concentración. Además, se demostró que tiene un efecto inhibitorio sobre la migración celular en ambas líneas celulares. Según los resultados obtenidos, el mecanismo de acción antitumoral del complejo sería la inducción de apoptosis en ambas líneas celulares.

Debido a los resultados promisorios obtenidos en las líneas celulares, se decidió comprobar el efecto antitumoral del complejo en modelos tridimensionales como son los esferoides tumorales multicelulares (MTS) generados a partir de la línea MCF7. Se analizó el efecto del complejo $\text{Cu}(\text{trp})_2$ sobre la viabilidad celular y la capacidad migratoria e invasiva en los esferoides, obteniéndose un efecto inhibitorio sobre las dos primeras a partir de una concentración de $5 \mu\text{M}$ y sobre la última a partir de $10 \mu\text{M}$.

Referencias

- [1] msal.gov.ar [Internet]. Instituto Nacional del Cáncer. Disponible en: <http://www.msal.gov.ar/inc/acerca-del-cancer/incidencia/>
- [2] Santini C., Pellei M., Gandin V., Porchia M., Tisato F., Marzano C. Chem. Rev. 114 (2014) 815–862
- [3] Parajón-Costa B.S., Baran E.J., Romero J., Sáez-Puche R., Arrambide G., Gambino D. J. Cord Chem 64 (2011) 57–70.



[4] Shafek R.E., Shafik N.H., Michael H.N., El- Hagrassi A.M., Osman A.F. J. Chem. Pharm. Res. 7(5) (2015) 109-116.

[5] Pauzi A.Z., Yeap S.K., Abu N., Lim K.L., Omar A.R., Aziz S.A., Chow A.L., Subramani T., Tan S.G., Alitheen N.B. Chin Med. 11 (2016) 46.

[6] Yang Z., Kang J.A., Kim W.H., Park A.Y., Kim H.S., Kim J., Kim J.A., Gong P., Jeong L.S., Moon H.R. Bull. Korean Chem. Soc. 30(7) (2009) 1463-1469.

[7] De U., Chun P., Choi W.S., Lee B.M., Kim N.D., Moon H.R., Jung J.H., Kim H.S. Int J Oncol. 44(1) (2014) 167-76.



3-Química Orgánica

COMPOSICION QUIMICA Y ACTIVIDAD INSECTICIDA DEL ACEITE ESCENCIAL DE
SCHINUS AREIRA FRENTE A UNA *R. PICTURATUS* (BRUCHINAE)
Química Orgánica

Manuel Rosales¹, Andrea C. Cutro^{1,2} y Sergio A. Rodriguez^{1,3}

¹ Facultad de Agronomía y Agroindustrias (FAyA), UNSE. RN 9 Km 1125, Villa EL Zanjón, Santiago del Estero (4200), Argentina.

² Centro de Investigaciones en Biofísica Aplicada y Alimentos-CIBAAL-UNSE- CONICET.

³ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET. E-mail: drsergiorod@gmail.com

Introducción:

Los aceites esenciales han recibido mucha atención en los últimos años debido a que presentan variados usos, como los de conservantes alimenticios, antibacterianos, antifúngicos, antioxidantes y su potencial empleo en el control de plagas de insectos.¹⁻⁴ Las plantas los producen para protegerse contra el ataque de los herbívoros y microorganismos patogénicos.⁵ Estos compuestos son biodegradables y no presentan efectos tóxicos contra humanos y animales, siendo ambientalmente inocuos comparados con los insecticidas convencionales.⁶

Schinus areira L. (Anacardiaceae) es un árbol conocido comúnmente como “aguaribay”, siendo una especie nativa del Noroeste Argentino. Los aceites esenciales derivados de sus hojas y frutos han sido empleados ancestralmente con diversos propósitos.⁷ Debido a que la composición química de este aceite varía dependiendo de la región en la que se encuentre esta especie se propone como objetivo principal de este trabajo; estudiar el perfil de compuestos orgánicos volátiles que conforman el aceite proveniente de las hojas y evaluar sus propiedades como insecticida de *Rhipibruchus picturatus*, principal plaga de las chauchas de algarrobo blanco (*Prosopis alba*).

Materiales y métodos:

Recolección de plantas e insectos:

Las hojas de *Schinus areira* fueron recolectadas en los alrededores de la Facultad de Agronomía y Agroindustrias de la Universidad Nacional de Santiago del Estero durante el junio de 2018. Luego de un período de secado a temperatura ambiente de 72 h, se procedió a su hidrodestilación para obtener el aceite esencial.

Los insectos adultos de *Rhipibruchus picturatus* fueron recolectados de chauchas de algarroba de la misma locación y mantenidos con un fotoperíodo de 12/12 h luz/oscuridad y una temperatura de 26±2 °C en recipientes plásticos.

Análisis de volátiles:

Los extractos son analizados empleándose cromatografía de gases (Focus GC) acoplada a un espectrómetro de masas Termo Scientific DSQII provisto de una columna capilar TR-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Las condiciones de las corridas fueron: temperatura inicial de la columna 50 °C mantenida durante 5 min, luego una rampa de 7 °C/min hasta 250 °C por 10 min. Temperatura del inyector y línea de transferencia 250 °C. Flujo de gas carrier (Helio) de 1 ml/min.

Actividad insecticida:

Se realizaron diluciones seriadas del aceite esencial en acetona, posteriormente 200 μl de cada dilución fueron aplicados a un papel de filtro ubicado en una placa de Petri de 8 cm de diámetro. Las concentraciones evaluadas fueron de 25, 50, 75, 100 y 125 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. El solvente se deja evaporar y se agregan 10 insectos en cada placa de Petri ($N=5$). Como control se realiza el mismo experimento solo con acetona.

Resultados:

Se lograron identificar 28 compuestos volátiles del aceite esencial de hojas de *S. areira*. Los compuestos mayoritarios pertenecen a las familias de los monoterpenos y sesquiterpenos. El alcohol sesquiterpenoide 1-epi-cadinol es el compuesto principal (34,6%), seguido por δ -cadineno (15,52%), alloaromadendreno (6,99%), β -pineno (monoterpeno bicíclico, 5,85%), β -cariofileno (5,11%) y γ -cadineno (4,63%). Estos resultados varían respecto de los encontrados para la misma especie proveniente de Bahía Blanca; donde los componentes principales fueron α -pineno (46,5%), β -pinene (15,1%) y α -felandreno (10,1%).⁸ La variabilidad de la composición química en el género *Schinus* es atribuida a la influencia de factores extrínsecos basados en la ubicación geográfica (clima y suelo por ejemplo) y al efecto de las diferencias intra-especie.

Rhipibruchus picturatus (Bruchinae) es una de las principales plagas de la vaina del algarrobo blanco. Esta especie produce una disminución en la calidad nutricional de la vaina y por consiguiente pérdidas económicas muy grandes a los productores de harinas de algarrobo y subproductos derivados. Cuando se llevan a cabo los ensayos de toxicidad de diversas soluciones del aceite esencial se observa que los insectos mueren en un lapso de 24 h. Se determinó un valor de LC_{50} (dosis letal que produce una mortalidad del 50%) igual a 78,56 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Se observa además que el aceite tiene efectos hasta las 72 h posteriores a su aplicación.

Conclusiones:

Se determinó la composición química del aceite esencial de hojas de *S. areira*. Se caracterizaron un total de 28 compuestos orgánicos volátiles siendo el mayoritario el sesquiterpeno 1-epi-cadinol. El aceite esencial en pruebas de toxicidad por contacto frente a *R. picturatus* demostró ser un insecticida efectivo y en bajas concentraciones. Estos resultados permiten proponer al aceite como un agente de control de esta plaga.

Referencias

- 1- Hyldgaard, M., Mygind, T., & Meyer, R. L. (2012). *Front Microbiol*, 3, 12.
- 2- Isman, M. B. (2000). *Crop Protection*, 19, 603.
- 3- Rajendran, M. P., Pallaiyan, B. B., & Selvaraj, N. (2014). *Avicenna journal of phytomedicine*, 4, 200.
- 4- Tajkarimi, M., Ibrahim, S. A., & Cliver, D. (2010). *Food control*, 21, 1199.
- 5- Werker, E. (1993). *Flavour and Fragrance Journal*, 8, 249.
- 6- Koul, O., Walia, S., & Dhaliwal, G. (2008). *Biopestic Int*, 4, 63.
- 7- Gupta, M. P. (1995). *270 plantas medicinales iberamericanas*: CYTED-SECAB.
- 8- Murray Ana, P., Frontera María, A., Tomas María, A., & Mulet María, C. (2005). *Zeitschrift für Naturforschung C*, 60, 25.

EMPLEO DE FURILCHALCONAS COMO COMPUESTOS BIOACTIVOS EN PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

Ángel Sathicq^a, Analía Paola^{b,c,*}, Míriam Pérez^{b,c}, Oriana D'Alessandro^c, Mónica García^c, Guillermo Blustein^{c,d}, Gustavo Romanelli^{a,d}

^aCentro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT-CONICET, Calle 47 N°257, La Plata, Argentina

^bFacultad de Ciencias Naturales y Museo, UNLP, Calle 60 y 122, La Plata, Argentina

^cCentro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CICPBA-CONICET, Calle 52, 121 y 122, La Plata, Argentina. a.paola@cidepint.gov.ar

^dCentro de Investigación en Sanidad Vegetal (CISaV), Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, UNLP, Calle 60 y 119, La Plata, Argentina

INTRODUCCIÓN

La fijación y crecimiento de micro y/o macroorganismos sobre cualquier sustrato duro sumergido ("biofouling") causa grandes pérdidas económicas [1]. La aplicación de pinturas antifouling (PAs) es el método más empleado para su control. La mayoría de las PAs contienen óxido cuproso que es liberado lentamente al mar resultando altamente dañino para el agua y los sedimentos [2]. En este contexto se buscan productos que puedan ser sintetizados fácilmente en el laboratorio con altos rendimientos que permitan reemplazar al cobre en las formulaciones de PAs.

Las chalconas son productos naturales que pueden obtenerse fácilmente mediante síntesis química. El método general para sintetizar chalconas es la condensación de Claisen-Schmidt en medio básico o ácido en medio homogéneo [3]. Recientemente se han reportado chalconas sintéticas con actividad antifouling en laboratorio [4]. Basados en estos resultados y dado que el grupo furilo presenta reconocidas propiedades antifouling [5], las furilchalconas fueron propuestas como potenciales agentes antifouling para ser empleadas en PAs marinas.

El objetivo de este trabajo es evaluar por primera vez en campo la performance de PAs marinas a base de furilchalconas sintetizadas en laboratorio.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Síntesis de las chalconas

Los reactivos comerciales (benzaldehído, furfural, 5-metilfurfural, acetofenona, 2-hidroxiacetofenona, 4-metilacetofenona, hidróxido de sodio y etanol 96°) fueron purificados mediante procedimientos estándar; también se usó agua destilada. Las reacciones se llevaron a cabo a 20°C en matraz de vidrio equipado con condensador de reflujo bajo agitación magnética. El curso de la reacción fue monitoreado mediante cromatografía en capa fina y cromatografía gaseosa. Todos los compuestos sintetizados son conocidos y fueron identificados mediante comparación con datos de literatura (RMN, Pf). Los sólidos obtenidos fueron purificados mediante recrystalización de etanol 96° y los puntos de fusión fueron determinados en tubos capilares abiertos.

La síntesis de la chalcona (3a) y de las seis furilchalconas (3b-3g) fueron llevadas a cabo mediante un procedimiento reportado en la literatura [6]. El producto resultante se obtuvo por filtración y se purificó por recrystalización (etanol 96°).

Las chalconas fueron sintetizadas de acuerdo al esquema (Figura 1).

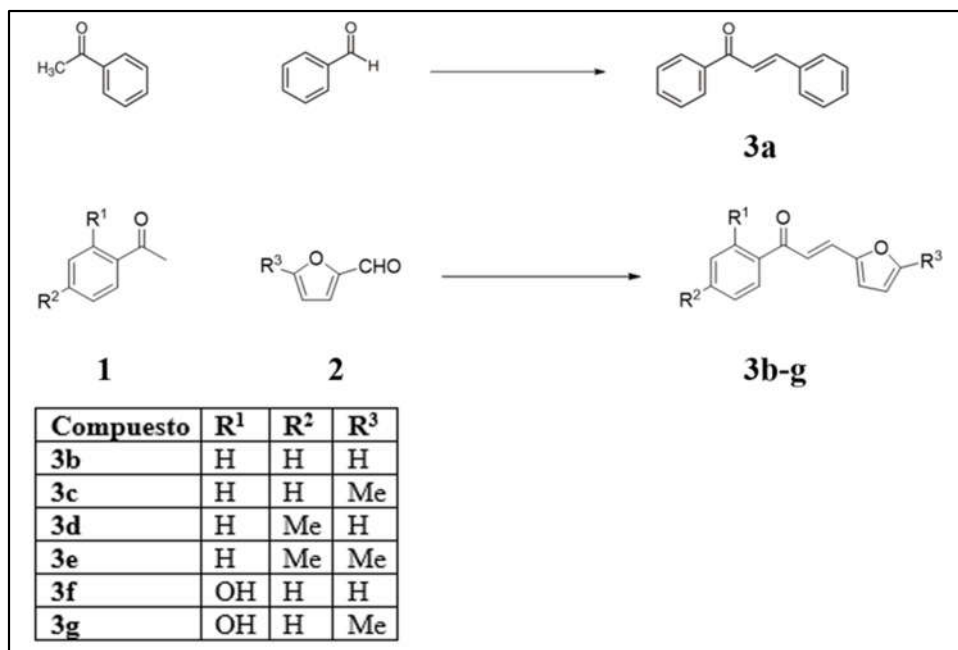


Figura 1. Esquema de reacción (condensación de Claisen-Schmidt)

Pinturas antiincrustantes

Una pintura "libre de biocidas" o control pintura (CP), se preparó a escala de laboratorio de acuerdo a la siguiente formulación: colofonia WW, 12,5%; colofonia hidrogenada, 14,9%; resina politerpénica, 2,3%; ácido oleico, 3,8%; carbonato de calcio, 11,1%; óxido de zinc, 33,2% y csp de tolueno. Todos los componentes fueron dispersados en un molino de bolas de porcelana de 1 dm³ de capacidad. Luego de 24h de dispersión, la pintura CP se filtró por malla de lycra y se dividió en ocho porciones, una de las cuales fue utilizada como control negativo y el resto como tratamientos. Para los tratamientos se incorporaron las chalconas dentro de las CP a una concentración de 1,25 mmol/100g. Los tratamientos que contienen chalconas se denominaron de la siguiente manera: P1 (3a), P2 (3b), P3 (3c), P4 (3d), P5 (3e), P6 (3f), P7 (3g).

Los paneles pintados se expusieron durante 45 días en el Club de Motonáutica del puerto de Mar del Plata (38° 08' S – 57° 31' W) a 50 cm por debajo de la superficie del agua. Finalizado el tiempo de inmersión, los paneles se retiraron y se evaluó la actividad antiincrustante estimándose los porcentajes de cobertura total [7]. Las experiencias se realizaron por triplicado, los resultados se analizaron estadísticamente mediante IBM-SPSS Statistics y se consideraron significativas a $p < 0,05$.

RESULTADOS

Los rendimientos de la síntesis de diferentes chalconas se muestran en la tabla 1. Los resultados mostraron que, en general, las reacciones fueron limpias y los productos se aislaron por cristalización en forma pura sin purificación adicional (¹H y ¹³C RMN). Los puntos de fusión y los datos espectrales (¹H RMN y ¹³C-RMN) de los compuestos sintetizados estaban de acuerdo con la literatura [6,8,9]. La reacción es muy selectiva y no se observaron reacciones secundarias competitivas como la descomposición del producto, la condensación de la acetofenona, la reacción de Cannizzaro, etc. (CG).

Tabla 1. Parámetros de la síntesis

<i>Chalcona</i>	<i>Rendimiento (%)</i>	<i>Pf (° C)</i>	<i>Pf (°C) reported</i>
3a	93	55-57	56-57
3b	88	37-39	36-37
3c	90	62-64	63-64
3d	89	62-64	64-65
3e	91	80-82	80-81
3f	87	100-102	100-102
3g	89	115-116	No data

Luego de 45 días de exposición en el mar se determinó el porcentaje de cobertura del macrofouling de los paneles expuestos. En la figura 2 se puede observar que hay dos conjuntos de pinturas claramente distinguibles. Por un lado, la Pintura 1 no mostró diferencias significativas con CP ($p < 0,05$). Por otro lado, se puede observar que las pinturas P2-P7 mostraron diferencias significativas en el asentamiento de los macroorganismos con respecto a P1 y CP, es decir, las pinturas P2-P7 mostraron un fuerte efecto antiincrustante ($p < 0,05$).

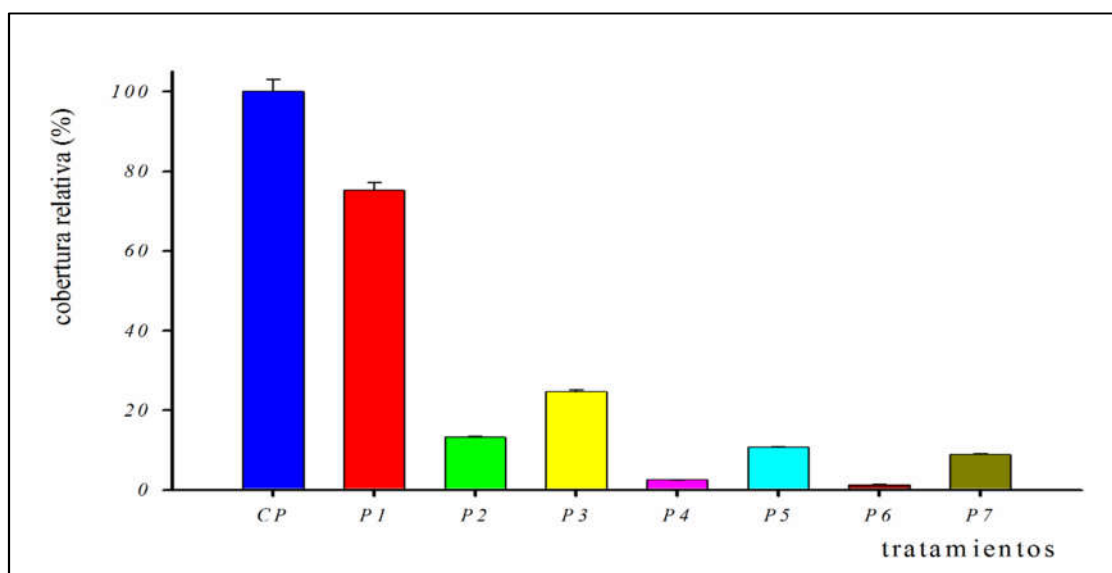


Figura 2. Porcentaje de cobertura del macrofouling, 45 días de exposición. Barras = media \pm DS; (*) diferencias significativas, $p < 0,05$.

CONCLUSIONES

Se han sintetizado seis compuestos con una alta actividad antiincrustante y por tal podrían considerarse como candidatos para el desarrollo de estrategias antiincrustantes.

REFERENCIAS

- [1] Schultz, M. 2011. Biofouling, 27, 87
- [2] García, M. 2015. Pigm.Resin Technol., 44, 116
- [3] Ezzat R. 2013. Monatsh.Chem. 144, 361
- [4] Almeida, J. 2018. Sci.Total Environ. 1, 643, 98
- [5] Hellio, C. 2005. Mar.Biotechnol. 7, 297
- [6] Chang-Ji Z. 2011. Arch.Pharm.Chem. Life Sci. 344, 689
- [7] Foster M. 1991. J.Exp.Mar.Biol.Ecol. 146, 93
- [8] Shubhangi T. 2018. Adv.Synth.Catal. 360, 1407



NOTA

El presente resumen se presentará en la sección 03) Química Orgánica

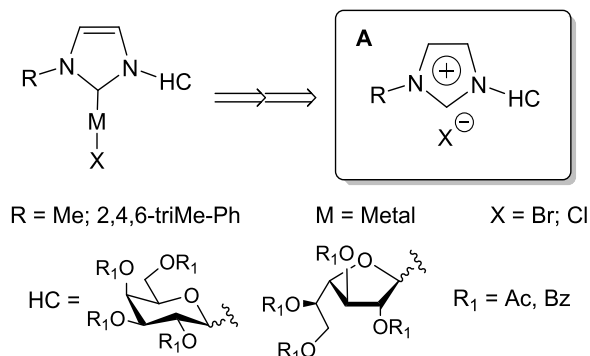
SALES IMIDAZÓLICAS CONTENIENDO CARBOHIDRATOS COMO LIGANDOS

Ariana Hobsteter, Virginia Holst, Marcos J. Lo Fiego, Gustavo F. Silbestri

Instituto de Química del Sur (INQUISUR), Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, B8000CPB Bahía Blanca, Argentina.
e-mail: ariana.hobsteter@gmail.com

INTRODUCCIÓN

Con el fin de generar nuevas estrategias para la obtención de complejos NHC metálicos solubles, el grupo de trabajo se propuso el empleo de hidratos de carbono, derivados de galactosa en configuración piranosa y furanosa, como ligandos (Esquema 1). Basándose en la solubilidad en agua de los carbohidratos, su incorporación como ligandos en los complejos NHC metálicos permitiría el mejoramiento de sus propiedades al ser empleados como catalizadores en medio acuoso, al mismo tiempo, al ser evaluados como potenciales agentes terapéuticos, permitirían una mayor afinidad hacia las estructuras bacterianas y reducirían las uniones inespecíficas a los componentes del medio circundante, resolviendo tanto la inespecificidad de los complejos precedentes como mejorando su potencial actividad biológica.



Esquema 1. Diseño retrosintético de los complejos carbeno N-heterocíclicos metálicos.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de una serie de precursores glicosídicos, sales imidazólicas conteniendo carbohidratos como ligandos (Esquema 1, recuadro A), para la construcción de los complejos metálicos correspondientes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para alcanzar los objetivos propuestos fue necesaria la síntesis de los precursores glicosídicos (Figura 1) adecuados para obtener los bromuros de glicosilo correspondientes (Figura 2).

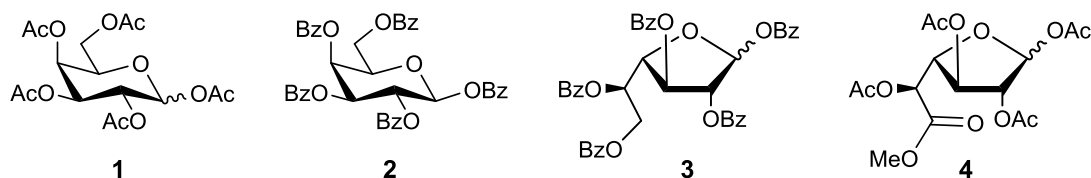


Figura 1. Precursores glicosídicos.

Para la síntesis en escala de gramo del producto per-*O*-acetilado (**1**), se empleó la reacción de acetilación clásica empleando piridina y anhídrido acético.¹ El producto deseado se obtuvo como una mezcla de anómeros α/β (3:1), con un rendimiento de producto aislado del 93 %.

Por otro lado, al producto per-*O*-benzoilado **2**, se accedió en escala de gramo como producto secundario a la síntesis del derivado galactofuranósico (**3**). Por esa razón, primeramente, se llevó a cabo la síntesis de **3** aplicando la metodología desarrollada por Marino.² El producto **3** se obtuvo como una mezcla de anómeros α/β (1:1), con un rendimiento del 25 %. La solución etanólica generada durante su purificación, se concentró en rotavaporador y se obtuvo el producto **2**, anoméricamente puro, con un rendimiento del 52 %.

Por último, nos enfocamos en la síntesis del derivado per-*O*-acetilado de galactofuranosa. Para acceder a este precursor empleamos una ruta optimizada previamente en el grupo de trabajo a partir de ácido *D*-galacturónico comercial. Primeramente, por tratamiento de este con metanol en presencia de resina de intercambio iónico se obtuvo metil (metil *D*-galactofuranosil)uronato.³ Este intermediario se sometió a una reacción de acetólisis, empleando $\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (100:50:1), dando lugar a la formación de **4**, como una mezcla de anómeros α/β (3:1), en un 60 % de rendimiento aislado.

Una vez sintetizados los precursores glicosídicos se inició la optimización de la síntesis de los bromuros correspondientes (Figura 2).

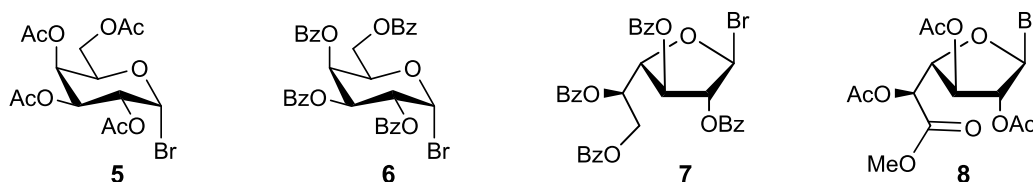


Figura 2. Bromuros de glicosilo.

Para el bromuro **5**, se adaptó de la técnica desarrollada por Flitsch,⁴ así, se obtuvo como el anómero α con un 90 % de rendimiento. El derivado **6**, se obtuvo luego de 45 min a temperatura ambiente, como anómero α en un 80 % de rendimiento. Por último, se inició la síntesis de los bromuros furanósicos. Luego de 4 h de reacción a temperatura ambiente, la conversión fue total, obteniéndose **7** con un rendimiento del 87 %. Para finalizar, se decidió llevar a cabo la síntesis de **8**. Para ello aplicamos las condiciones previamente utilizadas, sin embargo, luego del análisis por RMN, se confirma la ausencia del precursor glicosido y de su correspondiente bromuro. Continuamos trabajando en el mismo.

La obtención de las sales imidazólicas propuestas (Figura 3) se realizó adaptando la metodología propuesta por Grubbs.

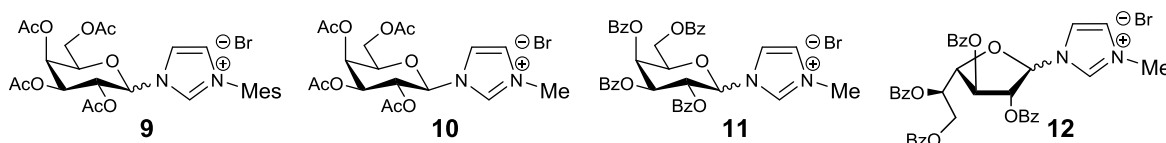


Figura 3. Sales imidazólicas

El tiempo de reacción se determinó por TLC evidenciando desaparición del bromuro de glicosilo. Así, empleando bromuro **5** y mesitil imidazol, en MeCN como solvente, a temperatura ambiente durante 5 días, se obtuvo la sal **9**, como una mezcla α/β 1:6, con un rendimiento aislado del 57 %.

Luego, llevamos a cabo la síntesis de la sal **10**. Para ello, empleando las mismas condiciones, se hizo reaccionar a **5** frente a metil imidazol; obteniéndose **10**, como un único anómero (β), con un rendimiento aislado del 60 %.

Por otro lado, empleando el bromuro de glicosilo **6**, frente a metil imidazol, se obtuvo la sal **11** (α/β 1:5), con un rendimiento aislado del 52 %. Finalmente, llevamos a cabo la síntesis de la sal **12**; empleando el bromuro **7** y metil imidazol, la misma se obtuvo con un rendimiento aislado del 55 % (α/β 1:6).

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un protocolo para la obtención y la purificación de sales imidazólicas derivadas de metil y mesitil imidazol, conteniendo ligandos glicosídicos en configuración piranosa y furanosa, con muy buenos rendimientos. Las sales se obtuvieron como mezclas de anómeros, siendo el anómero β el producto mayoritario; mientras que, la sal **10**, se obtuvo como anómero β puro.

REFERENCIAS

- ¹ Descroix, K.; Wagner, G. K. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1855-1863.
- ² Marino, C.; Gandolfi-Donadío, L.; Gallo-Rodriguez, C.; Bai, Y.; Lederkremer, R. M. *Carbohydrate Chemistry: Proven Methods Vol. 1*, CRC Press, **2011**, 227-235.
- ³ Bordoni, A.; Lima, C.; Mariño, K.; Lederkremer, R. M.; Marino, C. *Carbohydr. Res.* **2008**, *343*, 1863- 1869.
- ⁴ Šardžik, R.; Noble, G. T.; Weissenborn, M. J.; Martin, A.; Webb, S. J.; Flitsch, S. L. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 699-703.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subsidiado por la UNS, la ANPCyT y el CONICET.

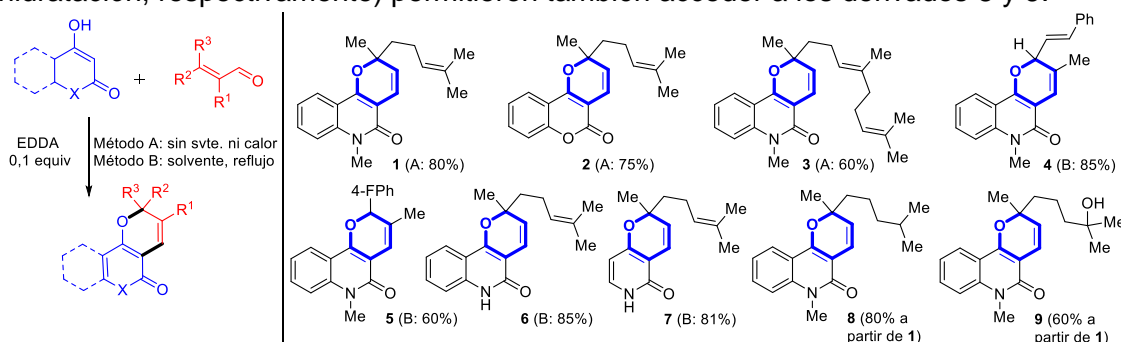
ZANTHOSIMULINE Y 2H-PIRANOS SINTÉTICOS RELACIONADOS COMO
POTENCIALES AGENTES ANTIFÚNGICOS PARA EL CONTROL DE
ENFERMEDADES POSCOSECHA EN FRUTOS

Agustín J. Caldo,^a Melina G. Di Liberto^b, Martín J. Riveira,^{a,*} y Marcos G. Derita^{b,c,*}

^aInstituto de Química Rosario, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario-CONICET, Suipacha 531, Rosario, 2000, Argentina. ^bCONICET, Farmacognosia, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. ^cCONICET, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional del Litoral, Kreder 2805, Esperanza, 3080, Argentina. riveira@iquir-conicet.gov.ar; mderita@fbioyf.edu.ar

El alcaloide zanthosimuline (**1**), aislado de plantas rutáceas como el pimentero japonés, pertenece a una gran familia de productos naturales que contienen la subunidad estructural de 2H-pirano y que han atraído la atención de la comunidad científica por exhibir interesantes propiedades antimicrobianas y antiparasitarias.¹ Si bien muchos de estos compuestos han sido originalmente aislados de plantas usadas como terapéuticas por diferentes culturas indígenas (China e India, por ej.), poco se ha explorado su potencialidad como antifúngicos. En el marco de un proyecto dirigido al descubrimiento de fungicidas para el control de patógenos de poscosecha que afectan a frutas de la región, se preparó **1** y una primera pequeña biblioteca de análogos y derivados.

Para lograr este objetivo se empleó una secuencia sintética sencilla que involucra el empleo de sustratos 1,3-dicarbonílicos y aldehídos insaturados en un proceso dominó de condensación de Knoevenagel seguido por un espontáneo cierre de anillo electrocíclico.² De esta manera se obtuvieron los compuestos 2H-piránicos **1-7** con buenos rendimientos generales. Cabe destacar que dependiendo de la estructura de los sustratos, en algunos casos las transformaciones pudieron ser llevadas a cabo a temperatura ambiente en ausencia de solvente. Por otra parte, transformaciones sintéticas clásicas sobre **1** (hidrogenación catalítica heterogénea e hidratación, respectivamente) permitieron también acceder a los derivados **8** y **9**.



Se determinó la Concentración Inhibitoria Mínima (CIM) y la Concentración Fungicida Mínima (CFM) de **1-9** mediante el método de microdilución en caldo recomendado por el CLSP^β contra las siguientes cepas fúngicas patógenas de naranjas, frutillas y duraznos: *P.d.* *Penicillium digitatum* INIA-S22; *B.c.* *Botrytis cinerea* INIA-S26; *M.f.* *Monilinia fructicola* INTA-SP345 y *R.s.* *Rhizopus stolonifer* LMFIQ-317.

Zanthosimuline (**1**) presentó una importante actividad fungistática contra *M.f* y *R.s* (CIMs de 15,6 y 31,25 µg mL⁻¹ respectivamente), pero no presentó actividad fungicida. El compuesto **2** resultó activo con CIM = 125 µg mL⁻¹ contra *M.f* y 250 µg



mL⁻¹ contra *R.s.* El compuesto **4** resultó fungistático contra *B.c.*, *M.f.* y *R.s.*, en todos los casos a 250 µg mL⁻¹. El compuesto **6** resultó fungistático y fungicida contra *B.c.* y *M.f.* con CIMs/CFMs = 7,8/15,6 µg mL⁻¹ y 7,8/7,8 µg mL⁻¹ respectivamente y fungistático contra *R.s.* a 31,25 µg mL⁻¹. El compuesto **7** resultó activo con CIMs de 250, 125, 62,5 y 62,5 µg mL⁻¹ contra *P.d.*, *B.c.*, *M.f.* y *R.s.* respectivamente, mientras que **9** sólo resultó fungistático contra *M.f.* con CIM = 125 µg mL⁻¹. El resto de los compuestos resultaron inactivos o con actividad marginal.

Se puede concluir que el producto natural **1** resultó ser un interesante compuesto antifúngico y a partir de la evaluación de modificaciones estructurales, se apreció que la actividad biológica fue muy sensible a dichos cambios. La preparación de un derivado *N*-demetilado resultó en el pirano de mayor potencia antifúngica (**6**). Estos resultados son estimulantes para continuar con el estudio de estos sistemas para el control de patógenos de frutas y hortalizas.

Referencias:

- 1- Wu, S.-J. et al., *Phytochemistry* **1993**, *34*, 1659-1661.
- 2- Riveira, M. J. et al., *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 208-220.
- 3- *Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI). Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing for filamentous fungi (M38 A2)*, 2nd ed.; CLSI: Wayne, PA, USA, **2008**, Vol. 28, No. 16, pp. 1-35.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVAS 1,2,5,6-TETRAHIDROPIRIDINAS POLISUSTITUÍDAS MEDIANTE UNA REACCIÓN PENTACOMPONENTE

Valeria Palermo^a, M. Belén Colombo Migliorero^a, Patricia G. Vázquez^a, Peter Langer^b,
Gustavo P. Romanelli^a

^aCentro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco”
(CINDECA), 47 N° 257, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

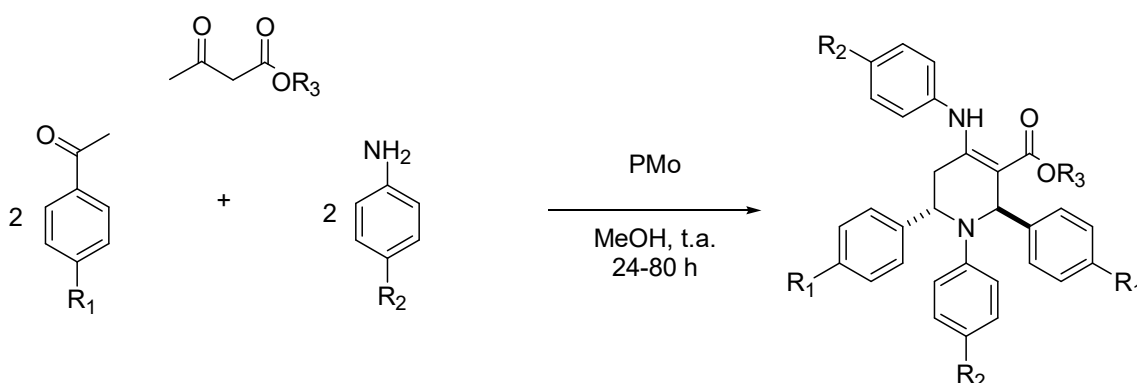
^bInstitut für Chemie, Universität Rostock, Albert Einstein Str. 3a, 18059 Rostock,
Germany
vpalermo@quimica.unlp.edu.ar

Introducción

Los heterociclos nitrogenados derivados de tetrahidropiridinas (THPs) son de gran interés debido a que muchos de ellos se encuentran en productos naturales y presentan actividad biológica como agentes anticancerígenos y antimaláricos¹⁻³. La síntesis de THPs sustituidas puede realizarse por medio de una condensación de cinco componentes empleando un catalizador con propiedades ácidas⁴⁻⁷.

Por otro lado, los heteropoliácidos son compuestos sólidos constituidos por una red compacta de octaedros metal-oxígeno, que rodean a un átomo central. Poseen una fuerte acidez Brønsted, propiedades redox, son solubles en medio acuoso y orgánico polar, presentan una estructura molecular similar en fase sólida y líquida, y no son corrosivos. Los heteropoliácidos son muy utilizados en Química Verde, especialmente en catálisis reemplazando a los ácidos inorgánicos sulfúrico, fluorhídrico y clorhídrico, los cuales producen una gran cantidad de desechos tóxicos, requieren condiciones drásticas de reacción y el uso de sustancias alcalinas para su neutralización una vez finalizada la reacción^{8,9}.

En este trabajo se reporta la síntesis de THPs sustituidas a partir de anilina sustituida ($R_2 = \text{H, Br, Cl, Me}$), benzaldehído (o 4-metilbencaldehído) y acetoacetato de alquilo ($R_3 = \text{Me, Et, t-Bu}$) empleando como catalizador un heteropoliácido comercial (ácido fosfomolibdico, PMo) (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis multicomponente de tetrahidropiridinas sustituidas

Experimental

La síntesis de THP se llevó a cabo en un reactor de vidrio en el cual se colocaron la anilina (3 mmol), el β -cetoéster (1.5 mmol), PMo (0.03 mmol) y metanol (6 ml). Se mantuvo con agitación magnética durante 3 h a temperatura ambiente. Luego se añadió el aldehído (3 mmol) y se continuó con agitación hasta completar la reacción. El avance de la reacción se siguió mediante cromatografía en capa delgada. El sólido formado se separó de la mezcla de reacción mediante centrifugación, y se lavó con etanol (4 x 1 ml).

Las estructuras de las THPs obtenidas fueron confirmadas mediante espectrometría de masa, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y FT-IR. Por otro lado, se determinaron sus puntos de fusión.

Resultados

La Tabla 1 muestra los compuestos sintetizados, junto con el rendimiento alcanzado y sus puntos de fusión.

Tabla 1. Síntesis multicomponente de tetrahidropiridinas sustituidas

Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	Tiempo (h)	Rto. (%)	Pf. (°C)
a	H	Me	Et	24	91	186-191
b	H	Me	<i>t</i> -Bu	48	59	144-147
c	H	H	<i>t</i> -Bu	72	44	158-160
d	H	Br	Et	72	55	198-202
e	SMe	H	<i>t</i> -Bu	72	4	153-173
f	SMe	Cl	Me	80	23	163-167
g	SMe	Cl	Et	80	27	165-170
h	SMe	Cl	<i>t</i> -Bu	72	25	159-167
i	SMe	Br	Et	72	29	159-166
j	SMe	Me	Et	72	28	171-173

A continuación se proporciona la caracterización completa de uno de los compuestos, el cual no ha sido reportado previamente:

2,6-difenil-1,2,5,6-tetrahidro-1-(4-tolil)-4-(4-tolilamino)piridina-3-carboxilato de t-butilo (b).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.11 (s, 1H, NH), 7.41 – 7.02 (m, 10H, Ar), 6.80 (d, J = 7.8 Hz, 4H, Ar), 6.43 – 6.20 (m, 3H, Ar + H₂), 6.10 (d, J = 7.7 Hz, 2H Ar), 5.02 (s, 1H, H₆), 2.82 – 2.57 (m, 2H, H₅), 2.29 – 2.03 (m, 6H, CH₃), 1.58 (s, 9H, CH₃).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 168.25 (C=O), 155.52 (C), 144.96 (C), 144.60 (C), 143.09 (C), 135.48 (C), 135.16 (C), 129.46 (CH), 129.33 (CH), 128.53 (CH), 128.13 (CH), 126.98 (CH), 126.65 (CH), 126.50 (CH), 126.09 (CH), 125.77 (CH), 125.02 (C), 113.00 (CH), 99.23 (C₃), 79.80 (C t-Bu), 58.20 (C₂), 55.65 (C₆), 33.52 (C₅), 28.83 (CH₃ t-Bu), 20.86 (CH₃ Ar), 20.13 (CH₃ Ar).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3217 (d), 3027 (d), 2979 (d), 2921 (d), 2861 (d), 1639 (f), 1619 (m), 1586 (f), 1515 (f), 1494 (d), 1452 (m), 1389 (d), 1366 (m), 1316 (m), 1273 (f), 1251 (f), 1232 (m), 1149 (f), 1069 (m), 1026 (d), 959 (d), 947 (m), 915 (d), 893 (d), 848 (d), 839 (d), 808 (d), 795 (m), 772 (m), 755 (m), 721 (d), 701 (f), 675 (m), 637 (d), 615 (d), 600 (d), 552 (m), 537 (d), 493 (m), 462 (d), 429 (d) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 530 ($[\text{M}]^+$, 11), 473 (10), 455 (6), 454 (11), 453 (34), 389 (12), 397 (46), 379 (13), 367 (6), 366 (15), 351 (5), 350 (10), 335 (11), 334 (10), 288 (6), 279 (45), 278 (100), 262 (6), 261 (5), 260 (14), 235 (8), 234 (31), 232 (5), 220 (11), 218 (5), 196 (13), 195 (58), 194 (58), 132 (7), 118 (7), 107 (8), 106 (11), 91 (32), 77 (5), 65 (10), 57 (5), 44 (6), 41 (6), 32 (5).

HRMS (ESI): m/z = 530.29254, calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{N}_2$ 530.29278.

Conclusiones

Se prepararon diez compuestos, siete de los cuales (b, c, e, f, h, i, j) no han sido reportados previamente en la literatura, empleando condiciones suaves de reacción mediante un catalizador ácido no corrosivo. Las THP sintetizadas son interesantes desde el punto de vista farmacológico, ya que por estructura se espera que presenten bioactividad.

Referencias

- 1- A.T. Khan, M. Lal, M.M. Khan. *Tetrahedron Lett.* 51 (2010) 4419.
- 2- R. Aeluri, M. Alla, V.R. Bommena, R. Murthy, N. Jain. *Asian J. Org. Chem.* 1 (2012) 71.
- 3- M. Misra, S.K. Pandey, V.P. Pandey, J. Pandey, R. Tripathi, R.P. Tripathi. *Bioorg. Med. Chem.* 17 (2009) 625.
- 4- U. Balijapalli, S. Munusamy, K.N. Sundaramoorthy, S.K. Iyer. *Synth. Commun.* 44 (2014) 943.
- 5- S.S. Sajadikhah, M.T. Maghsoodlou, N. Hazeri, S.M. Habibi-Khorassani, S.J. Shams-Najafi. *Monatsh. Chem.* 143 (2012) 939.
- 6- H-J. Wang, L-P. Mo, Z-H. Zhang. *ACS Comb. Sci.* 13 (2011) 181.
- 7 - V. Palermo, A. Sathicq, N. Liberto, S. Fernandes, P. Langer, J. Jios, G. Romanelli. *Tetrahedron Lett.* 57 (2016) 2049.
- 8-. I.V. Kozhevnikov. *Chem. Rev.* 98 (1998) 171.
- 9-. S-S. Wang, G-Y. Yang. *Chem. Rev.* 115 (2015) 4893.

**ANÁLISIS COMBINADO POR GC-FID-MS y ^{13}C RMN DEL ACEITE ESENCIAL DE
*FABIANA PUNENSIS***

Fabiola Rodríguez¹, Lucas Fabian², Albertina Moglioni², Catiana Zampini¹, María I. Isla¹, Arnaldo L. Bandoni³, Catalina M. van Baren³

¹Instituto de Bioprospección y Fisiología vegetal (INBIOFIV) CONICET-UNT, Cátedra de Química Orgánica y Biológica. Facultad de Ciencias Naturales e IML. San Lorenzo 1469. SM Tucumán.

²Instituto de la Química y el Metabolismo del Fármaco, IQUIMEFA (UBA-CONICET), Facultad de Farmacia y Bioquímica. Junin 956 (1113) CABA.

³Universidad de Buenos Aires, Cátedra de Farmacognosia-IQUIMEFA (UBA-CONICET), Facultad de Farmacia y Bioquímica. Junin 956 2º piso (1113) CABA.
cbaren@ffyb.uba.ar

Fabiana punensis Arroyo (NV tolilla) (Solanaceae) es una especie endémica de la región del Monte de los Valles Calchaquíes y de la Puna del Noroeste de la Argentina. Se le adjudican diversas propiedades en la medicina popular principalmente como vulneraria y antiinflamatoria. Si bien hay estudios previos de la composición química de infusiones y extractos hidroalcohólicos de esta especie, no se encuentran estudios previos de la fracción volátil. En los últimos años se ha incrementado el interés por nuevas fuentes naturales de aceites esenciales con actividades biológicas y también como alternativas para la industria cosmética, de sabores y fragancias.

El objetivo de este trabajo fue obtener el aceite esencial de *F. punensis* recolectada en los Valles Calchaquíes y analizar su composición química. Además, evaluar sus características olfativas.

Parte experimental

El aceite esencial se extrajo de las hojas mediante hidrodestilación en una trampa tipo Clevenger. Para la determinación de la composición química se realizó un análisis integrado mediante técnicas analíticas complementarias, GC-FID, en combinación con los índices de retención (IR) en dos columnas de distinta polaridad, GC-MS y ^{13}C RMN directa del aceite esencial según metodología descrita por Kubeczka y Formáček (1).

Resultados

El rendimiento de aceites esenciales fue 0,6 % (P/V). Se identificó más del 95% del total de aceite esencial. Entre los principales componentes de la fracción volátil se hallaron: sesquithuriferol (29,4%), alfa-pineno (12,7%), beta-pineno (11,5%), terpinen-4-ol (6,2%). También se detectó el O-acetil derivado del sesquithuriferol (5,5%).

Conclusiones

El compuesto mayoritario, sesquithuriferol, es un alcohol sesquiterpénico tricíclico poco frecuente en aceites esenciales. También se encuentra presente su O-acetil derivado que fueron originalmente aislados e identificados de la corteza de *Juniperus thurifera* (2) y provienen de la misma ruta biosintética que los compuestos de la familia de los cedrenos y los duprezanenos (3). Estas familias de compuestos han sido encontradas,



en general, en aceites esenciales obtenidos de maderas. Sus notas olfativas se caracterizan por ser resinoso, amaderado y dulce que resultan interesantes para la industria de fragancias por su persistencia y características.

Agradecimientos: Universidad de Buenos Aires (UBACyT 20020170100126BA y 20020170200073BA). Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (PICT 3136), CONICET (PIP 00590), Universidad Nacional de Tucumán (PIUNT G 637).

Referencias

1. Kubeczka K.H. y Formáček V. (2002). *Essential Oils Analysis by Capillary Gas Chromatography and Carbon-13 NMR Spectroscopy*. 2° Ed. John Wiley & Sons, Chichester, 461 pp.
2. Barrero A.F., Alvarez-Manzaneda E. y Lara A. (1996) Novel Tricyclic Sesquiterpenes from *Juniperus thurifera* L. Chemical Confirmation of the Duprezianane Skeleton. *Tetrahedron Lett.* 37(21): 3757-3760.
3. Hong Y.J. y Tantillo D.J. (2009). Consequences of Conformational Preorganization in Sesquiterpene Biosynthesis: Theoretical Studies on the Formation of the Bisabolene, Curcumene, Acoradiene, Zizaene, Cedrene, Duprezianene, and Sesquithuriferol Sesquiterpenes. *J. Am. Chem. Soc.* 131: 7999–8015.

Síntesis de nuevas bases de Schiff derivadas de hidratos de carbono para la obtención de compuestos de coordinación de Cu(II)

Leticia Lafuente, Ana González Baró, Agustín Ponzinibbio

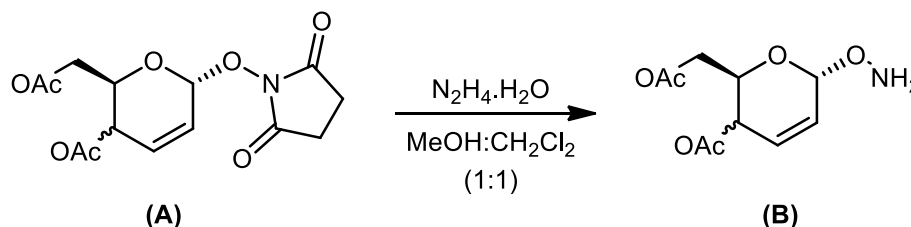
Centro de Estudios de Compuestos Orgánicos (CEDECOR), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. 47 y 115, 1900, La Plata, Argentina. leti.lafuente@gmail.com

Introducción

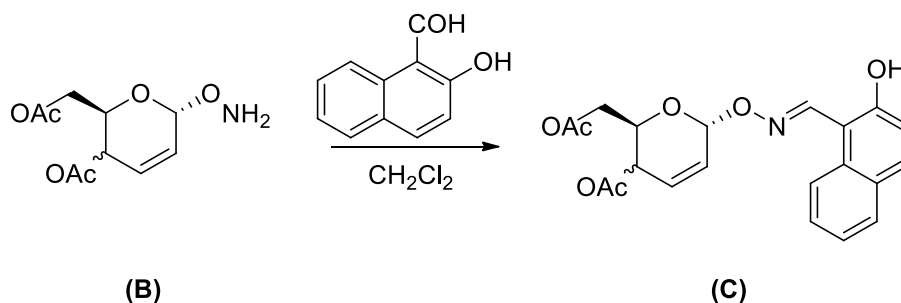
Las bases de Schiff son muy utilizadas en la química orgánica en la síntesis de compuestos con enlaces carbono-nitrógeno y son importantes por sus aplicaciones en variados campos, tal como el biológico, inorgánico y también en la química analítica. En particular, las funciones conjugadas de un anillo aromático y la base de Schiff han sido descritas especialmente por poseer una amplia e interesante actividad biológica antimicrobiana [1]. Con el objetivo de sintetizar nuevos derivados de hidratos de carbono como posibles ligandos de complejos metálicos con potencial actividad biológica, se ha llevado a cabo la síntesis de nuevas bases de Schiff utilizando como aminas primarias derivados de hidratos de carbono y como aldehído, al 2-hidroxinaftaldehído.

Resultados

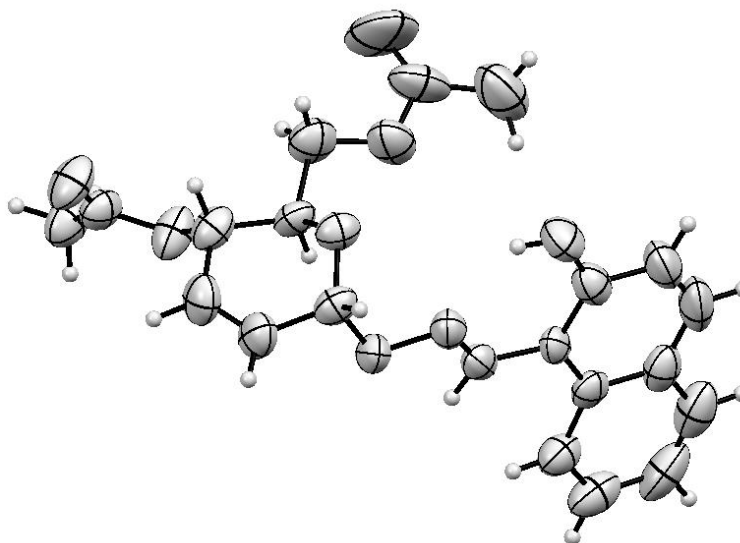
En primer lugar, se llevaron a cabo las reacciones de hidracinólisis de los compuestos (A) para los derivados de D-Glucosa y D-Galactosa bajo las condiciones que se indican en la siguiente figura.



Luego, se realizó la reacción de condensación de estos aminoxi glicósidos (B) con el 2-hidroxinaftaldehído, sintetizado y purificado en nuestro laboratorio, para obtener la correspondiente base de Schiff (C).

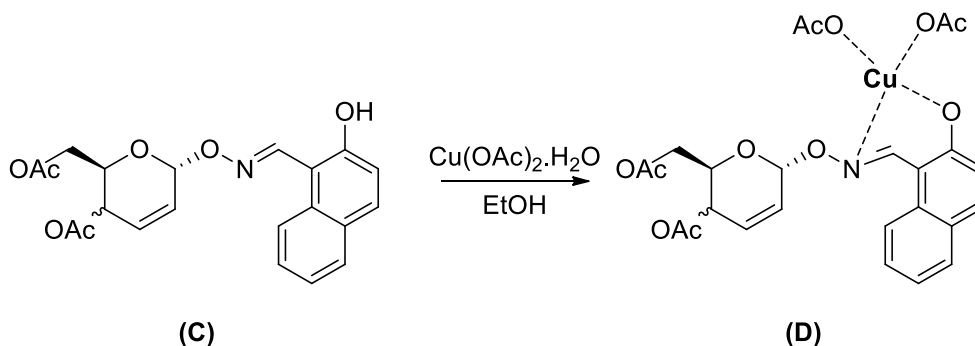


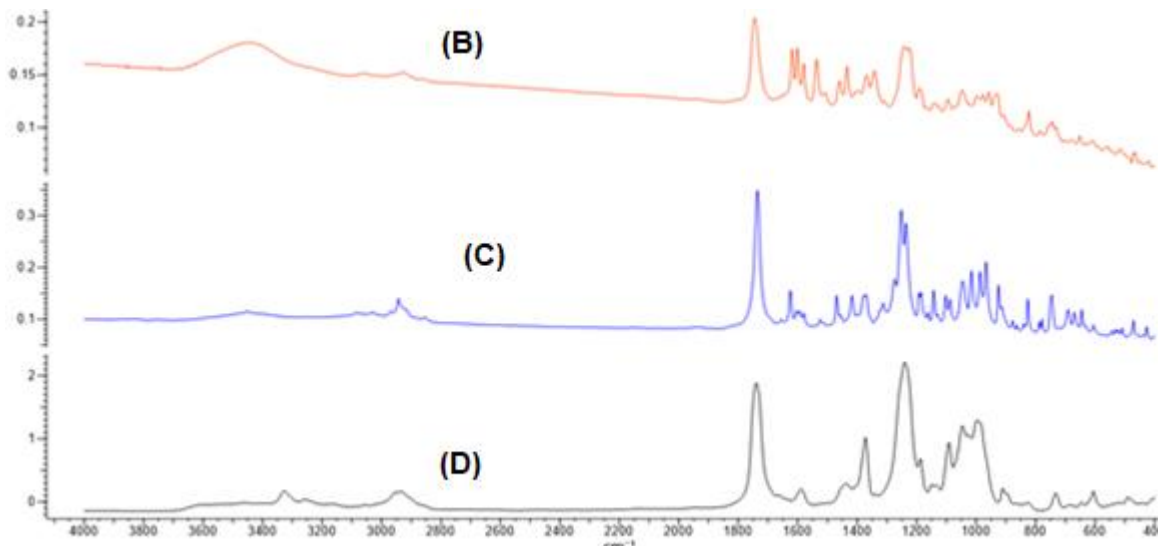
Estos derivados de azúcares obtenidos son nuevos y no han sido descriptos en literatura. Se realizó un estudio exhaustivo tanto por resonancia magnética nuclear (RMN ^1H , ^{13}C , gCOSY, gHSQC) como por difracción de Rayos X, luego de obtener monocristales por cristalización, para determinar su estructura de manera inequívoca. De esta manera se logró confirmar la configuración anomérica y la conformación del ciclo 2,3-enopiranosico mayoritaria. También se estudió con detalle la geometría del enlace glicosídico $-\text{O}-\text{N}=\text{C}-$. Este enlace presenta características estructurales particulares nunca antes observadas por DRX.



Representación ORTEP de compuesto (**C**) derivado de la D-Glucosa

Por último, iniciamos las pruebas para la utilización de las bases de Schiff sintetizadas como ligandos, en la síntesis de complejos de Cu(II) . En una primera aproximación, se llevó a cabo la reacción de (**C**) con $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ utilizando EtOH como solvente. Al cabo de 2 minutos con agitación magnética, el color celeste característico de las soluciones de Cu^{++} , cambia a un color verde oliva, y se observa la precipitación de un compuesto. El precipitado marrón fue filtrado y secado.





En el espectro FTIR del compuesto **(B)** se puede observar a 3350 cm^{-1} un pequeño pico que corresponde a la frecuencia de estiramiento del enlace N-H y a 2989 cm^{-1} al estiramiento de C-H; a 1750 cm^{-1} se ve la señal de la frecuencia de estiramiento de C=O correspondientes a los grupos acetilos. Esta señal también se encuentra en el espectro del compuesto **(C)**; se observa la desaparición de la señal correspondiente al estiramiento N-H y se ve una señal del estiramiento O-H (3450 cm^{-1}). A $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ se observan las señales del estiramiento C-H de los anillos aromáticos y a 1625 cm^{-1} la señal correspondiente a la frecuencia de estiramiento del grupo imina (C=N). En el espectro del complejo de Cu **(D)** la señal del estiramiento de la imina aparece a frecuencias más bajas (1618 cm^{-1}) que en los espectros del ligando, esto se atribuye a la coordinación con el ion Cu(II) [2].

Conclusiones

Se sintetizaron nuevas bases de Schiff mediante la condensación de derivados de hidratos de carbono y el 2-hidroxinaftaldehído. Estos compuestos son nuevos y atractivos para ser investigados como ligandos, y se han determinado sus estructuras mediante diferentes técnicas espectroscópicas. También hemos comenzado a estudiar la estructura de los complejos metálicos obtenidos al hacer reaccionar los ligandos con sales de Cu (II).

Referencias

- [1] Zhou, Y.; Zhao, M.; Wub, Y.; Li, C.; Wub, J.; Zheng, M.; Peng, L.; Peng, S. *Bioorg. & Med. Chem.* **2010**, *18*, 2165.
- [2] T.D. Thangadurai, S.K. Ihm, *J. Ind. Eng. Chem.* **2003**, *9*, 563–568.

Análisis topológico-conformacional de antocianidinas y derivados mono-glucosilados

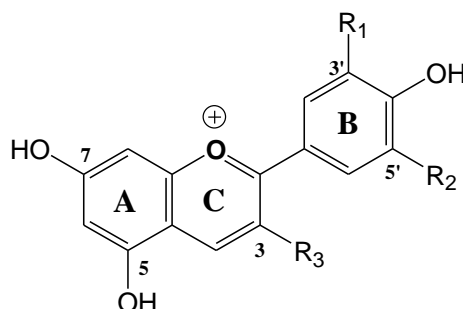
Nicolas A. Szewczuk,^a Pablo R. Duchowicz,^a Alicia B. Pomilio^b

^a 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. pabloducho@gmail.com

^b 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; pomilio@ffy.uba.ar

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.¹ Protegen contra los efectos nocivos de la radiación UV y brindan actividad antioxidante, antiviral, antimicrobiana, antiinflamatoria, antiangiogénica y anticarcinogénica, entre otras.²

De todas las antocianidinas que actualmente se conocen, las más importantes son cianidina, delfinidina, malvidina, peonidina, pelargonidina y petunidina (Fig. 1).



Antocianidina	R ₁	R ₂	R ₃
Pelargonidina	H	H	OH
Cianidina	OH	H	OH
Delfinidina	OH	OH	OH
Peonidina	OCH ₃	H	OH
Petunidina	OCH ₃	OH	OH
Malvidina	OCH ₃	OCH ₃	OH

3-O-Monoglucopiranósidos

Cada antocianidina con R₁ y R₂ de la Tabla anterior y R₃ = OGluc

Glu = D-Glucopiranososa

Figura 1

Parte experimental.- Las geometrías fueron optimizadas, en una primera instancia, por medio de cálculos semi-empíricos del tipo PM3 a un gradiente menor o igual a 0,01 kcal.mol⁻¹ Å⁻¹, para luego realizar cálculos *ab-initio* mediante G09³ (con licencia en

el instituto), utilizando el método Hartree-Fock con la base 6-311G**. 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 PEM sobre la superficie de van der Waals se calculó con G09, y las imágenes se obtuvieron con el programa Molekel 4.0⁴.

Resultados y discusión.- Esta investigación involucra el estudio teórico-molecular de las conformaciones de antocianinas y parámetros moleculares, conducentes al conocimiento de las características topológicas, tipos de enlaces e interacciones intramoleculares, incluyendo las hiperconjugativas, y potencial reactividad y estabilidad de cada molécula.

En esta presentación, se analizarán las propiedades electrónicas y geométricas de los confórmeros de las antocianidinas seleccionadas y sus 3-O-monoglucósidos (Fig. 1), teniendo en cuenta la posición de cada sustituyente en y fuera del plano de la molécula y la pérdida de coplanaridad de la estructura. Se estudiará la rotación del anillo B con respecto a la subestructura de benzopirilio. En los 3-O-monoglucósidos se discutirán los puentes de hidrógeno que fijan la conformación de parte de la estructura, dependiendo del tipo y número de sustituyentes en el anillo B.

Se mostrarán los valores de energía de formación, momento dipolar y Potencial Electrostático Molecular (PEM). Los valores topológicos calculados mostraron la falta de coplanaridad existente, que permite justificar la diferencia de reactividad de ambas caras de la molécula. Se discutirán las distintas conformaciones de los sustituyentes en los anillos A, B y C, en y fuera del plano de cada molécula.

Conclusiones.- Los estudios realizados han permitido establecer las diferencias de reactividad y bioactividad de las antocianinas, según los sustituyentes en el anillo B de las agliconas y la presencia de 3-O-monoglucósidos.

Agradecimientos.- A CONICET, UNLP y UBA por subsidios e infraestructura. A.B.P. y P.R.D. son investigadores de CONICET.

Referencias.-

1. Khoo, H.E.; Azlan, A.; Tang, S.T.; Lim, S.M. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food Nutrition Research* 61 (1), 1361779, 2017.
2. Mercader, A.G.; Pomilio, A.B. Natural acylated anthocyanins and other related flavonoids: structure elucidation of *Ipomoea cairica* compounds and QSAR studies including multidrug resistance. En: "Studies in Natural Products Chemistry" (Bioactive Natural Products), Prof. Atta-ur-Rahman (Ed.), Elsevier Science Publishers, The Netherlands, Chapter 9, Vol. 55, 2018; 293-322. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64068-0.00009-7>
3. Gaussian 09, 2009. <http://www.gaussian.com>
4. MOLEKEL 4.0, P. Fluekiger, H.P. Luethi, S. Portmann, J. Weber, Swiss National Supercomputing Cente CSCS, Manno (Switzerland, 2000)

SINTESIS DE 4-HIDROXIBENZAMIDAS. BIOISOSTEROS DE PARABENOS INHIBIDORES DE CANALES DE SODIO.

Federico M. Garofalo,^a Laureano L. Sabatier,^a Andrea V. Enrique,^b Alan Talevi,^a Luciana Gavernet.^{*a}

^a Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Bioactivos, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, La Plata B1900BJW, Argentina.

^b Instituto de Estudios Inmunológicos y Fisiopatológicos (IIFP, CONICET—Universidad Nacional de la Plata), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. La Plata B1900BJW, Argentina fgarofalo@quimica.unlp.edu.ar

La epilepsia es un desorden cerebral heterogéneo y complejo.¹ Se caracteriza por una predisposición crónica a sufrir crisis epilépticas originadas por anormalidades en la actividad eléctrica del cerebro, y por las consecuencias que generan estos eventos a nivel neurológico, cognitivo, fisiológico y social. Actualmente la epilepsia es considerada el trastorno neurológico crónico de mayor prevalencia a nivel mundial, afectando a 50 millones de personas.²

Las drogas anticonvulsivas son el tratamiento de primera elección para los pacientes con este tipo de trastorno. Sin embargo, estos fármacos presentan serios efectos adversos, y alrededor del 30% de los enfermos sufre de resistencia a la farmacoterapia actual. Esta problemática justifica el diseño de nuevas estructuras que superen la farmacoresistencia y que sean, a su vez, menos tóxicas y más eficaces.

El tratamiento farmacológico tiene como objetivo prevenir la aparición y propagación de las convulsiones, siendo el bloqueo del canal de sodio uno de los mecanismos de acción más frecuentes en los fármacos antiepilépticos.³

Previo a esta investigación se llevó a cabo un análisis del tipo estructura/actividad para una serie de parabenos (Figura 1), utilizados comúnmente como conservantes (metilparabeno, etilparabeno, butilparabeno y bencilparabeno), midiendo su efecto en ensayos in vitro sobre la corriente de Na⁺ mediada por los canales de sodio, isoforma hNav1.2. Todos los parabenos, excepto el metilparabeno, bloquean significativamente dicho target, aunque con diferente potencia. Se observó que el efecto bloqueante tiende a crecer al aumentar el tamaño del grupo R. Estos resultados, sumados a la seguridad de los parabenos, alientan estudios posteriores del uso de esta familia de compuestos como agentes anticonvulsivos.

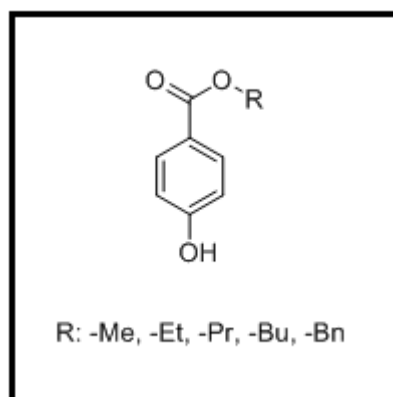


Figura 1. Estructura general de parabenos ensayados in-vitro

Si bien se confirmó la actividad de parabenos en canales de sodio mediante ensayos a nivel celular, estas estructuras cuentan con una limitación importante a tener en cuenta a la hora de extrapolar estos resultados a ensayos preclínicos in vivo. El enlace éster presente en esta familia de compuestos es susceptible a sufrir reacciones de hidrolisis en medio fisiológico (mediado o no por enzimas esterases), degradando al compuesto activo en sus derivados ácido carboxílico y el alcohol correspondientes (Figura 2).

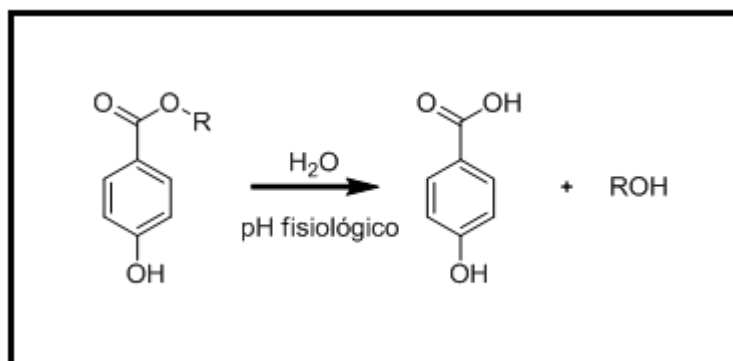


Figura 2. Hidrolisis función Éster.

Por lo expuesto anteriormente resulta promisorio el diseño de estructuras bioisostéricas de los parabenos que eviten la hidrolisis sistémica y conserven la mayor cantidad de características estructurales de los mismos. En este trabajo se diseñó una ruta de síntesis para la obtención de 4-hidroxibenzamidas bioisosteras de parabenos (Figura 3) a partir de la cual se obtuvieron 3 compuestos derivados de bencilamina, fenetilamina y ciclohexilamina. Se escogieron grupos voluminosos en función de la evidencia experimental antes mencionada y la disponibilidad de reactivos.

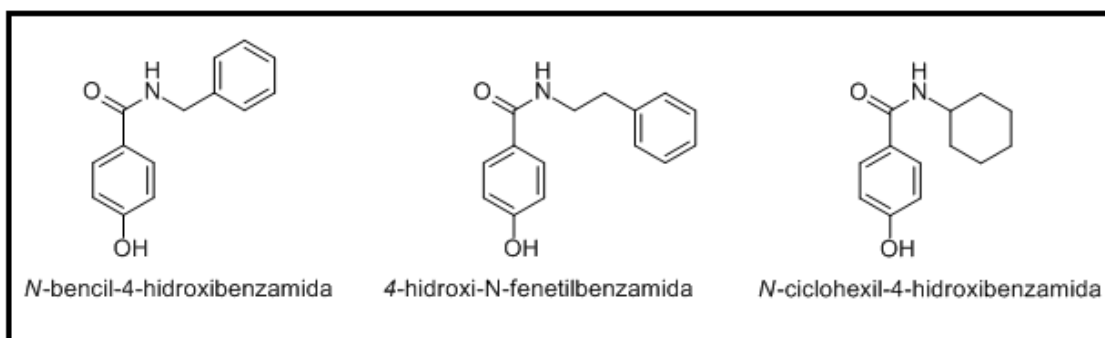


Figura 3. Compuestos obtenidos

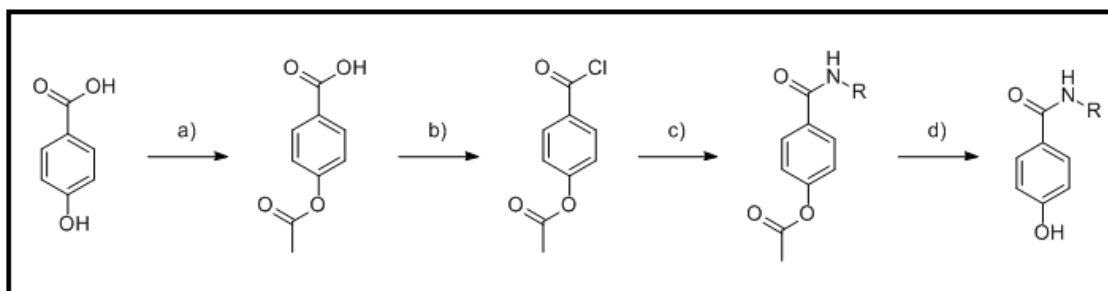
Resultados

Síntesis de 4-hidroxibenzamidas.

La síntesis se llevó a cabo en 4 etapas (ESQUEMA 1) adaptando técnicas experimentales de bibliografía.

En la primer etapa se protege el grupo $-OH$ fenólico presente en el Ácido 4-hidroxibenzoico mediante la acetilación del mismo con anhídrido acético en medio básico. El producto de la primer reacción (Ac. 4-acetoxibenzoico) se hace reaccionar con cloruro de tionilo, en presencia de dimetilformamida (DMF), a reflujo para formar el derivado Halogenuro de acilo correspondiente. En la tercera etapa se genera el enlace amida utilizando la amina correspondiente en tetrahydrofurano (THF) y trietilamina

como solventes.⁴El último paso de síntesis para obtener el producto final consta en desproteger el grupo fenólico utilizando una solución de hidróxido de sodio disuelta en metanol y agua.⁵



Esquema 1. Condiciones de reacción a) NaOH (aq), Anhídrido acético, Tamb 2hs Rto. 78% b) Cloruro de tionilo, DMF, Reflujo. No se aísla. c) THF, TEA, NH₂R, Tamb, 20hs Rto. 45-55%. d) NaOH (aq,1M) , MeOH, Tamb, 2 hs, Rto. 85-90%

Conclusiones

Se obtuvieron 3 compuestos bioisosteros de parabenos potencialmente bloqueantes de canales de sodio isoforma hNAV1.2. Estos compuestos se evaluarán frente a la prueba de inducción de convulsiones por vía eléctrica (MES test) en ratones y la toxicidad se testeará mediante la prueba estandarizada de Rotorod en nuestro laboratorio. También se analizará la capacidad de las estructuras para bloquear la isoforma del canal sodio (Nav1.2) sobre corrientes de sodio empleando la técnica de electrofisiología denominada patch-clamp.

Referencias

1. Fisher RS, van Emde Boas W, Blume W, Elger C, Genton P, Lee P, Engel J Jr., 2005, *Epilepsia*, 46(4), p470
2. OMS boletín informativo Nro.999, 2016. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs999/en/>.
3. Catterall, *drugs. Adv Neurol.* 1999, 79, 441-56.; Rogawski MA, Löscher W, *Nature Reviews Neuroscience* 2004, 5, 553-564.; White HS, Smith MD, Wilcox KS. *International Review of Neurobiology*, 2007, 81, 85-110.
4. Matsumoto K and Koide N., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 2001, 365, 81-89.
5. Bavetsias V, Faisal A, Crumpler S, Brown N, Kosmopoulou M, Joshi A, Atrash B, Pérez-Fuertes Y, Schmitt J, Boxall KJ, Burke R, Sun C, Avery S, Bush K, Henley A, Raynaud F, Workman P, Bayliss R, Linardopoulos S, Blagg J. *J. med. Chem.*, 2013, 56, 9122-9135.

**ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO DE MATERIALES IONICOS DISEÑADOS CON
CARACTERISTICAS ACIDO DE BRØNSTED SOBRE REACCIONES DE
ESTERIFICACION**

María Belén Martini, María Fernanda Plano, Virginia Bravo, Claudia Della Rosa, Claudia Adam

IQAL (UNL-CONICET), Lab. Físicoquímica Orgánica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, 3000, Argentina, email: mbmartini@fiq.unl.edu.ar

Los Líquidos iónicos (LIs) surgen inicialmente como una alternativa a los solventes moleculares tomando la denominación de “Green Solvent” debido a sus propiedades particulares, tales como alta estabilidad química y física, y posibilidad de reciclado entre otras.

El objetivo general del grupo es entender la relación existente entre las propiedades de estos LIs y su reactividad, esto nos permitirá sentar bases para el diseño de materiales iónicos sobre la base estructural de LIs.

En este sentido hemos ‘decorado’ la estructura base (*N*, butilimidazol y *N, N* metilbutil imidazol) con un grupo funcional que permita la obtención de LIs con propiedades ‘dirigidas’ hacia una acción específica dentro de un proceso reactivo. La presencia del grupo sulfónico (-SO₃H) en la base imidazol permite obtener LIs con características ácido de Brønsted y en este sentido, muy buenos resultados se han obtenido con estos LIs en reacciones que requieren catálisis ácida.

Las reacciones de esterificación son una de las reacciones más importantes en la síntesis orgánica y los catalizadores empleados generalmente son ácidos minerales como el ácido sulfúrico, esto conduce entre otras cosas a la utilización de procesos poco amigables con el medio ambiente. El desafío está en reemplazar los ácidos minerales por ‘nuevos materiales’ más benignos.

El objetivo de este trabajo es analizar la relación entre la estructura del material ionico diseñado y su participación en la catálisis ácida observada en reacciones de esterificación.

RESULTADOS

Para cumplir el objetivo propuesto se sintetizaron cuatro LIs: butilimidazolio (Bim), 1-(4-ácido sulfonilo) 3-metil butil-imidazolio (Bsmim), 1-(4-ácido sulfonilo) butil-imidazolio (Bsim) y 1-butil-3-metil imidazolio (Bmim). Con el objeto de comparar los resultados con los obtenidos con el catalizador convencional H₂SO₄ se seleccionó como contraión el bisulfato. En la tabla 1 se presentan los resultados obtenidos. Para lograr una mejor comprensión sobre el comportamiento del LIs sobre la reacción de esterificación, se varió la estructura del alcohol y del ácido carboxílico. Los productos fueron cuantificados por cromatografía gaseosa.

En primera instancia podemos observar que los materiales diseñados catalizan la reacción de esterificación obteniendo mayores rendimientos respecto al del catalizador inorgánico demostrando la alta efectividad de los LIs como catalizadores ácidos.

Se observa para la reacción con el ácido acético una disminución del rendimiento con el aumento del peso molecular (PM) del alcohol. Específicamente para alcoholes de PM menor a 100 g/mol (etanol-isoamílico) el rendimiento promedio es del 93,5%, en el otro extremo se sitúa el octanol con un rendimiento promedio del 51%.

Tabla 1: Resultados de las esterificaciones catalizadas por los LIs

Acido carboxílico	Alcohol	Ester	H ₂ SO ₄	Rendimiento %			
				[bim] [HSO ₄]	[bsim] [HSO ₄]	[bmim] [HSO ₄]	[bsmim] [HSO ₄]
Acido acético	Etanol	Acetato de etilo	80	90	94	91	94
Acido acético	Isoamílico	Acetato de isoamilo	92	94	96	92	97
Acido acético	Ciclohexanol	Acetato de ciclohexilo	20	70	76	72	75
Acido acético	Octanol	Acetato de octilo	35	49	50	48	57
Acido benzoico	Etanol	Benzoato de etilo	30	88	92	90	91
Acido láurico	Etanol	Laurato de etilo	15	46	51	48	50

Al variar la estructura del ácido (ácido benzoico) y para un alcohol de PM bajo se obtuvieron rendimientos que van de excelentes a muy bueno.

En principio, podríamos pensar que la inserción del -SO₃H en la base catiónica produciría mejoras sustanciales en la función catalítica con respecto a los LIs sin este grupo. Sin embargo, los rendimientos obtenidos son similares para todos los LIs estudiados.

Una ventaja que presentan los LIs es la posibilidad de reciclado, en este sentido, cabe destacar que los ésteres producidos presentan una alta inmiscibilidad en el LIs, por lo tanto, la esterificación comienza como un proceso homogéneo y termina como bifásico (producto y exceso de reactivo en fase superior y el catalizador en fase inferior acuosa).

CONCLUSION

Si se comparan los cuatro LIs, se puede observar que los rendimientos son similares. En general hay un aumento en el rendimiento de la reacción con respecto al del catalizador inorgánico en todos los casos.

Los Materiales diseñados sin el -SO₃H en la estructura del cation también arrojaron rendimientos excelentes por lo que en principio podría suponerse que el anion [HSO₄] sería el responsable de la catálisis observada, permitiendo mejorar los rendimientos obtenidos respecto al H₂SO₄. Observándose además, un leve aumento del rendimiento cuando está presente el -SO₃H en la estructura del catalizador.

Resulta de gran interés diseñar un material que transfiera el producto a una fase diferente de reactivos, este fenómeno se observó en todos los LIs, lo que favorece el desplazamiento del equilibrio en estas reacciones. Esta solubilidad diferencial permite además facilitar la separación de los productos mediante una simple decantación, posibilitando el reciclado y la reutilización del LI. Esto evita el uso de catalizadores dañinos representando un método eficaz y respetuoso con el medio ambiente.



Para evaluar la influencia del anión en la transferencia de fase, se sintetizó [Bsmim] [Cl] y [Bmim] [Cl], y se observó que este último no realizó transferencia de fase. De este modo, se induce que tanto $-\text{SO}_3\text{H}$ y $[\text{HSO}_4]$ son los responsables de la transferencia de fase dando lugar a las combinaciones de material presentado.

Al analizar el reciclado de los catalizadores, se pudo observar que en aquellos materiales que poseen en su estructura el grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ la acción catalítica, de transferencia y por ende los rendimientos altos de la reacción se mantuvieron hasta cuatro ciclos de reciclado del material.

La relación entre la estructura del material diseñado y su comportamiento es de interés ya que nos permite seleccionar el material de acuerdo a la necesidad del sistema reactivo, arribando a conclusiones más certeras.

REFERENCIAS

- Fraga-Dubreuil J., Bourahla K., Rahmouni M., Bazureau J-P, Hamelin J. *Catalysis Communications*. **2002**, 3, 185–190
- Zhao Y., Long J., Deng F., Liu X., Li Z., Xia C., Peng J. *Catalysis Communications*. **2009**, 10, 732–736

AVANCES EN EL ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL “TOMILLO
ANDINO” (*ACANTHOLIPPIA SERIPHIOIDES*)

Lucía Marchetto¹, Macarena Delpupo¹, Valeria Moscatelli¹, Paola Di Leo Lira¹, Sabrina Flor^{2,3}, Cecilia Dobrecky², Catalina van Baren¹, Daiana Retta¹

lulimarchetto@gmail.com

¹Universidad de Buenos Aires. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Cátedra de Farmacognosia-IQUIMEFA (UBA-CONICET). Junín 956, 2º piso. (C1113AAD) C.A.B.A. Argentina

²Universidad de Buenos Aires. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Cátedra de Tecnología Farmacéutica. Junín 956, 6º piso, (1113) C.A. de Buenos Aires, Argentina.

³Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, CONICET, Argentina.

Con el nombre de “tomillo andino” se conoce a la especie *Acantholippia seriphioides* (A. Gray) Mold. Este arbusto resinoso que pertenece a la familia botánica Verbenaceae, crece en zonas áridas de la Argentina y es apreciado por sus propiedades fuertemente aromáticas como condimento y saborizante en yerba mate compuesta. Presenta, además, propiedades medicinales, principalmente como digestiva (1,2). Existen estudios enfocados en la composición química de su aceite esencial, aunque habitualmente se utiliza en forma de infusión o cocimiento (3). El objetivo del trabajo fue estudiar la composición química de la fracción no volátil de muestras silvestres de *A. seriphioides* colectadas en diferentes provincias de la Argentina.

Metodología

Se realizó el análisis por HPLC-MS/MS de un extracto obtenido de partes aéreas de *A. seriphioides* por maceración en etanol 60%. Se empleó un equipo UltiMate 3000 HPLC acoplado a un espectrofotómetro de masa triple cuadrupolo TSQ Quantum Access MAX con ionización por electrospray. Posteriormente, se determinó el contenido de verbascósido, uno de sus compuestos mayoritarios y activos, por HPLC-MWD empleando un equipo Agilent 1260. Se analizaron muestras obtenidas de plantas recolectadas en las provincias San Luis (SL1, SL2) y Mendoza (MZA1, MZA2). Para el análisis se procedió según la monografía de cedrón (*Aloysia citrodora*) incluida en la Farmacopea Europea 8.0 (4), teniendo en cuenta que ambas especies pertenecen a la misma familia botánica.

Resultados

Del análisis por HPLC-MS/MS se desprende la presencia de verbascósido e isoverbascósido. Además, se encontraron un hexósido de la quercetina y quercetina-3-O-ramnósido. El contenido de verbascósido varió entre 0.6 y 1.5% (P/P), sin encontrarse relación con el origen geográfico de las muestras.

Conclusiones

Se lograron obtener avances en la composición química de la especie *A. seriphioides*. Particularmente, se encontraron compuestos del tipo fenilpropanoide y flavonoides, que estarían implicados en las actividades biológicas adjudicadas a esta especie, contribuyendo de esta manera al conocimiento de nuestra flora nativa y a la futura generación de especificaciones de calidad.

Agradecimientos



A los Proyectos UBACYT 20020170200073BA y 20020170100126BA y al Instituto Recursos Biológicos, CIRN, IRB, INTA por la recolección e identificación de las muestras.

Referencias

1. Ladio, A. (2004). "El uso actual de plantas nativas silvestres y comestibles en poblaciones mapuches del NO de la Patagonia". BLACPMA, 3: 30-34.
2. Mazzuca, M.; Berezosky, J.; Cerda, R.; Arce, M.; van Baren, C.; Di Leo Lira, P.; Bandoni, A. (2011). Chemical composition and bioactivity of *Acantholippia seriphioides* essential oils from Patagonia. J. Essent. Oil Res. 23, 26-31.
3. González, S.; Guerra, P.; van Baren, C.; Di Leo Lira, P.; Retta, D.; Bandoni, A. (2016). "Variabilidad química del "tomillo silvestre" (*Acantholippia seriphioides*, Verbenaceae) en la meseta Patagónica". BLACPMA, 15: 61- 68.
4. Farmacopea Europea 8.0 (2016). Monografía: *Lemon verbena leaf*. Council of Europe, Strasbourg, Francia.

ESTUDIO TAUTOMÉRICO EN NITROANILINAS SELECCIONADAS. EVIDENCIA DE LA PRESENCIA DE TAUTÓMEROS MINORITARIOS.

Diego D. Colasurdo^{a,b}, Matías N. Pila^{a,b}, Sergio L. Laurella^a, Danila L. Ruiz^{a,b}, Patricia E. Allegretti^a

^a CEDECOR (UNLP-CICBA) Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 115 y 47, 1900 La Plata., Argentina.

^b Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET.

E-mail: diego.colasurdo@quimica.unlp.edu.ar

Los nitrocompuestos pueden participar en rápidos equilibrios tautoméricos. La ocurrencia del tautomerismo *nitro-aci* esta bastante estudiada para compuestos alifáticos (Figura 1).¹

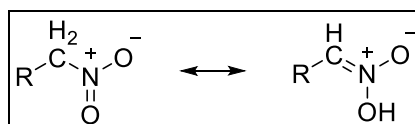


Figura 1. Representación del equilibrio tautomérico *nitro-aci*.

Como es sabido, algunos tautómeros (incluso aún si existen como formas minoritarias) pueden jugar un papel importante en algunos mecanismos de reacción. El objetivo de este trabajo es analizar la posibilidad de ocurrencia del tautomerismo *nitro-aci* en el plaguicida pendimetalina y en otras *o*-nitroanilinas, tratando de comprobar la existencia de formas tautoméricas minoritarias por asignación de picos específicos en el espectro de masa de impacto electrónico de los compuestos. Adicionalmente, con el objetivo de apoyar los datos experimentales, se realizó la optimización teórica de las formas tautoméricas utilizando el software Gaussian con nivel de teoría B3LYP y 6-31G(d,p) más 6-311++G(d,p) como bases.²

Resultados

Las 2,5-dinitroanilinas pueden existir a priori, como cinco tautómeros en equilibrio. Estas estructuras (nombradas **I-V** de aquí en adelante) se muestran para la pendimetalina (**1**), que ha sido tomada como modelo para el presente trabajo en la Figura 2.

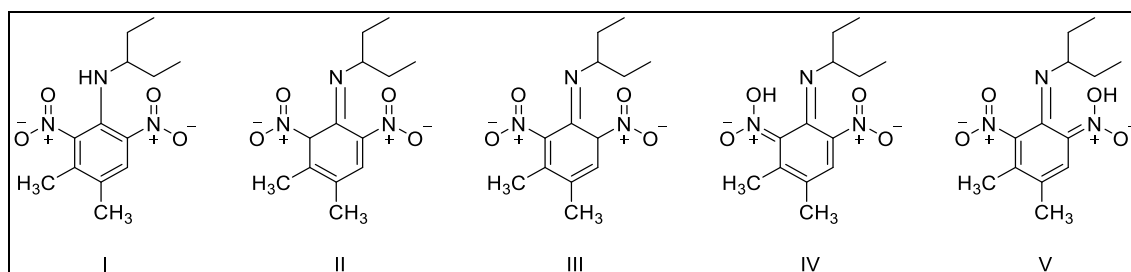


Figura 2. Formas tautoméricas para la pendimetalina.

La estabilidad relativa fue calculada para los cinco tautómeros usando el software Gaussian con el método B3LYP y el set de bases 6-311++G(d,p). Los resultados se muestran en la Tabla 1. La energía relativamente baja para el tautómero **II** puede ser

explicada debido al decrecimiento de la repulsión estérica entre el grupo nitro y el grupo metilo cuando el átomo de carbono del anillo se encuentra hibridizado sp^3 .

Tautómero	Energía relativa (Kcal/mol)
I	0
II	27,85
III	33,37
IV	32,36
V	33,39

Tabla 1. Estabilidad relativa para los tautómeros I-V.

La figura 3 muestra el espectro de masa para la pendimetalina (1), producto de las fragmentaciones de todos los tautómeros en equilibrio que llegan a la fuente de ionización.

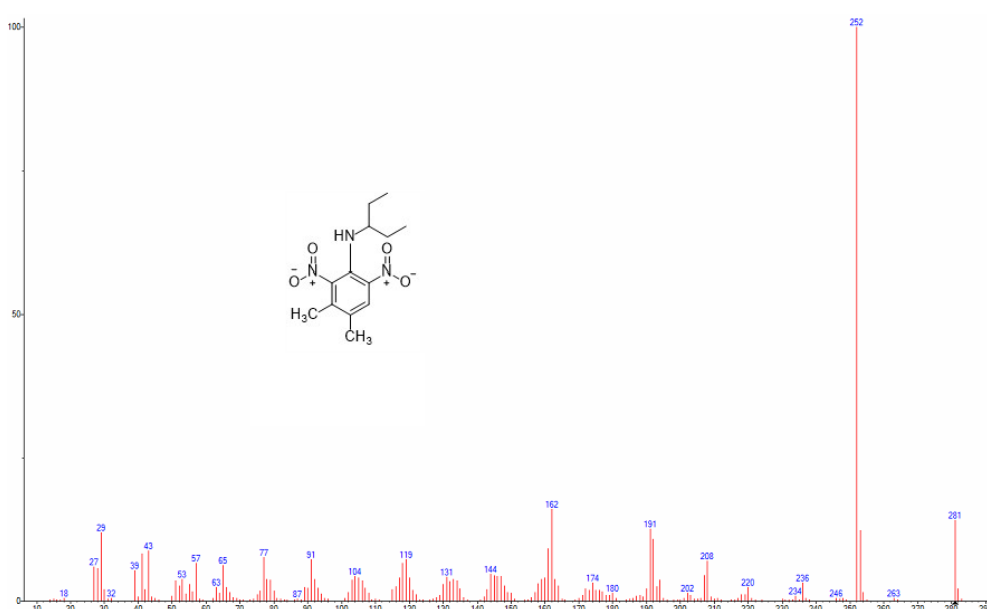


Figura 3. Espectro de masa de la pendimetalina (1)

El pico base del espectro a $m/z=252$ puede ser explicado desde todas las formas tautoméricas (I-V) como la pérdida de un radical etilo por ruptura alfa luego de una ionización en el nitrógeno básico. También puede provenir de un reordenamiento de hidrógeno luego de una ionización en alguno de los átomos de oxígeno de los grupos nitro. Los picos a $m/z=235$ y $m/z=189$ involucran las pérdidas de uno y dos grupos nitro respectivamente.³¹ El pico a $m/z=253$ puede provenir del ion molecular a partir de otro reordenamiento de hidrógeno. El ion a $m/z=263$ puede provenir solamente de la pérdida de agua desde las formas *aci* (Tautómeros IV y V). Estos caminos de fragmentación fueron confirmados por experimentos de CG-MS de trampa de iones: los iones a $m/z=252$, $m/z=253$ y $m/z=263$ provienen del ion molecular de $m/z=281$; el ion a $m/z=207$ viene del ion de $m/z=253$ y el ion a $m/z=191$ proviene del ion a $m/z=207$.

Todos los caminos de fragmentación propuestos pueden ser utilizados para explicar picos análogos en los espectros de la butralina (2) y del alcohol 4-[(1-etilpropil) amino]-2-metil-3,5-dinitrobenzílico (3).

En todos los casos se encontró un pico a $m/z= M-90$, el cual solo puede ser explicado a partir de los tautómeros II y III por el camino de fragmentación mostrado en la figura 4.

Este camino fue confirmado por experimentos MS-MS. Probablemente la pérdida de metano como una molécula pequeña y estable para formar un compuesto derivado del indol (luego de la deprotonación), actúa como fuerza impulsora para este camino de fragmentación.

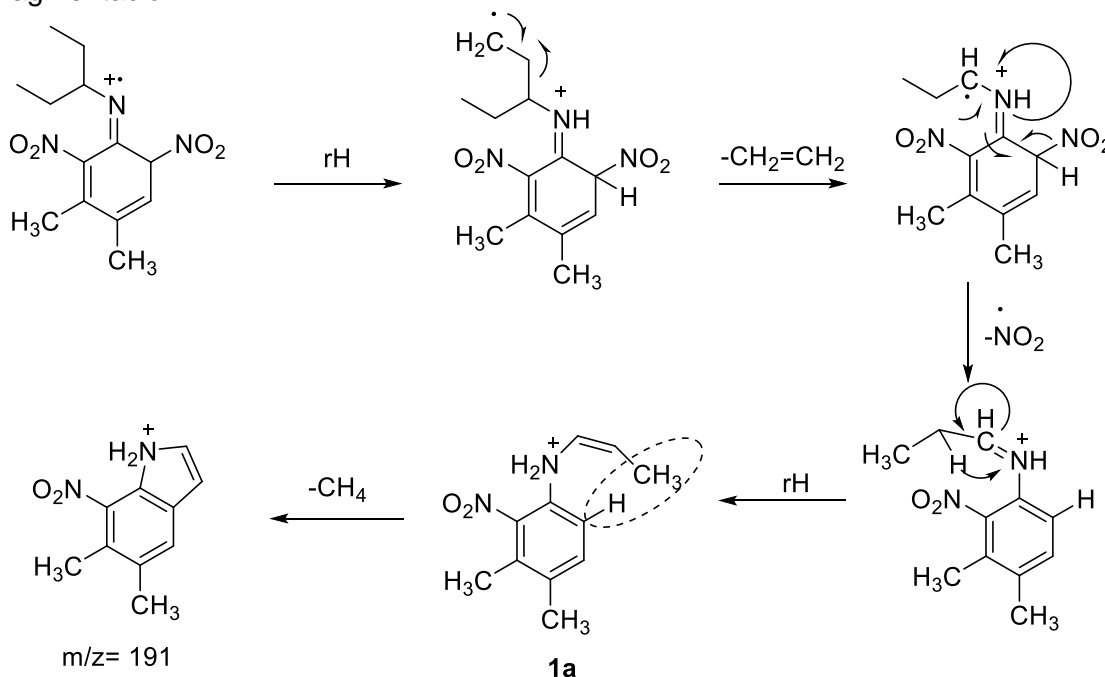


Figura 4. Camino de fragmentación propuesto para explicar el pico a $m/z = 191$ para la pentimetilina (Tautómero III).

Con el objetivo de encontrar evidencia adicional sobre este camino de fragmentación se analizó el espectro de masa de 2,4,6-trinitro-N-metilánilina y de 4-(1,1-dimetiletil)-N-(1-metiletil)-2,6-dinitroanilina, las cuales no pueden seguir el mencionado camino de fragmentación, no encontrando el pico a $m/z = M-90$.

Se obtuvo una confirmación adicional estudiando la estructura del intermediario **1a** (Figura 4) por cálculos teóricos utilizando software Gaussian. El ángulo diedro entre el anillo y el grupo $\text{NH}_2\text{CHCHCH}_3$ de este intermediario fue escaneado y se encontró un mínimo de energía local cuando el grupo metilo se aproxima al átomo de hidrógeno del anillo (Figura 5).

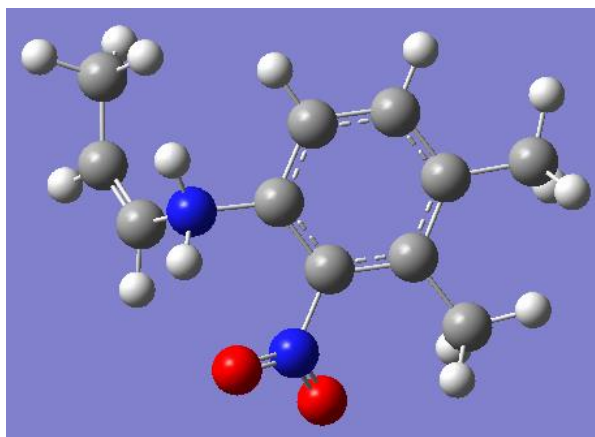


Figura 5. Mínimo de energía local para el intermediario **1a** de la Figura 4.



Conclusiones

El espectro de masa de la pendimetalina (**1**) sugiere la coexistencia de los cinco tautómeros posibles en equilibrio (al menos bajo las condiciones experimentales de realización de este trabajo). Los tautómeros *nitro* y *aci* (**I**, **IV** y **V**) explican la mayoría de los picos importantes del espectro, pero el pico a $m/z = M-90$ puede ser explicado solamente desde los tautómeros **II** y **III**. Esta presunción fue confirmada analizando espectros análogos, espectros de compuestos incapaces de seguir el camino de fragmentación propuesto, cálculos conformacionales de compuestos intermediarios y la realización de espectros MS-MS.

Referencias

1. D. L. Ruiz, S. L. Laurella, M. S. Cortizo, M. M. Schiavoni, E. A. Castro, J. J. P. Furlong, P. E. Allegretti. Mass spectrometric study and theoretical calculations on the tautomerism of nitrocompound-nitronic acid. Trends Org. Chem. 2010, 14, pp 63-71.
2. J. J. P. Furlong, M. M. Schiavoni, E. A. Castro, et al. Mass spectrometry as a tool for studying tautomerism. Russ J Org Chem. 2008, 12, 1725.

SINTESIS DE DERIVADOS DE FLAVONOIDES COMO POTENCIALES ANTIVIRALES. PARTE 2. CATEQUINAS

Gabriel Sagrera

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Montevideo, Uruguay
gjsagrera@gmail.com

Las catequinas son una familia de flavonoides que tienen un esqueleto de 3-hidroxi-flavano, es decir, un anillo de dihidropirano con un grupo hidroxilo en C₃. Están presentes en diferentes vegetales (té verde, bayas y uvas) y tienen varias actividades biológicas. Se ha reportado que diferentes catequinas poseen propiedades antivirales. Por ejemplo, el galato de epigallocatequina (EGCG) tiene una actividad antiviral intensa para muchos virus, incluido el virus de la inmunodeficiencia humana (VIH), el virus del herpes simple, el virus de la influenza y el virus de la hepatitis C.¹⁻⁴ Estos estudios demuestran que el EGCG actúa principalmente inhibiendo la entrada del virus en la célula huésped. Recientemente, Carneiro *et al.* reportaron que el EGCG inhibe la entrada del virus Zika.⁵ Al igual que con otros flavonoides, tiene una baja toxicidad y su administración es segura en individuos saludables.⁶

Objetivos

Continuando con nuestros estudios relacionados con la síntesis de flavonoides y análogos, hemos decidido preparar una serie de catequinas para su posterior evaluación.

Materiales y metodos

La síntesis se llevó a cabo en dos etapas, partiendo de las correspondientes 2'-hidroxichalconas⁷: a) formación de flavenos, b) hidrobioración-oxidación.⁸ Todos los compuestos se obtuvieron con buenos rendimientos, fueron purificados por recristalización o por cromatografía en columna y caracterizados por RMN y EM.

Conclusiones

En este trabajo, se prepararon diez catequinas con buenos rendimientos. Los compuestos serán evaluados posteriormente por un grupo especializado en la materia.

Referencias

- [1] Calland, N.; Albecka, A.; Belouzard, S.; Wychowski, C.; Duverlie, G.; Descamps, V.; Hober, D.; Dubuisson, J.; Rouillé, Y.; Séron, K. (-)-Epigallocatechin-3-gallate is an inhibitor of hepatitis C virus entry. *Hepatology* 2012, 55, 720-729.
- [2] Isaacs, C. E.; Wen, G. Y.; Xu, W.; Jia, J. H.; Rohan, L.; Corbo, C.; Di Maggio, V.; Jenkins, E. C.; Hillier, S.. Epigallocatechin gallate inactivates clinical isolates of herpes simplex virus. *Antimicrob. Agents Chemother.* 2008, 52, 962-970.
- [3] Nance, C. L.; Siwak, E. B.; Shearer, W. T. Preclinical development of the green tea catechin, epigallocatechin gallate, as an HIV-1 therapy. *J. Allergy Clin. Immunol.* 2009, 123, 459-465.
- [4] Song, J. -M.; Lee, K. -H., Seong, B.- L. Antiviral effect of catechins in green tea on influenza virus. *Antivir. Res.* 2005, 68, 66-74.
- [5] Carneiro, B. M.; Batista, M. N.; Braga, A. C. S.; Nogueira, M. L.; Rahal, P. The green tea molecule EGCG inhibits Zika virus entry. *Virology* 2016, 496, 215-218
- [6] Chow, H. -H. S.; Cai, Y.; Hakim, I. A.; Crowell, J. A.; Shahi, F.; Brooks, C. A.; Dorr, R. T.; Hara, Y.; Alberts, D. S. Pharmacokinetics and safety of green tea polyphenols



after multiple-dose administration of epigallocatechin gallate and polyphenon E in healthy individuals. *Clin. Cancer Res.* 2003, 9, 3312-3319.

[7] a) Sagrera, G.; Seoane, G. Total synthesis of 3',3''-binaringenin and related biflavonoids. *Synthesis* 2010, 2776-2786. b) Sagrera, G.; Seoane, G. Acidic rearrangement of benzyloxychalcones. A short synthesis of chamanetin. *Synthesis* 2009, 4190-4202. c) Sagrera, G.; Bertucci, A.; Vazquez, A.; Seoane, G. Synthesis and antifungal activities of natural and synthetic biflavonoids. *Bioorg. Med. Chem.* 2011, 19, 3060-3073.

[8] Zaveri, N. T. Synthesis of a 3,4,5-trimethoxybenzoyl ester analogue of epigallocatechin-3-gallate (EGCG): A potential route to the natural product green tea catechin, EGCG. *Org. Lett.* 2001, 3, 843-846

SINTESIS DE DERIVADOS DE FLAVONOIDES COMO POTENCIALES ANTIVIRALES. PARTE 1. FLAVONAS HALOGENADAS

Gabriel Sagrera

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Montevideo, Uruguay
gjsagrera@gmail.com

Los flavonoides son derivados del 1,3-difenilpropano ($C_6-C_3-C_6$) y se clasifican de acuerdo al estado de oxidación del fragmento C_3 en chalconas, flavanonas, flavonas, flavonoles, catequinas y otros. Se encuentran ampliamente distribuidos en el reino vegetal y son componentes importantes de la dieta humana aunque no son considerados como nutrientes. Se estima que la ingesta diaria de flavonoides oscila entre 50 y 1000 mg, dependiendo del consumo de vegetales y frutas, vino tinto y te, aunque esta cantidad puede ser superior en personas que suplementan sus dietas con flavonoides. Se ha sugerido que los flavonoides poseen una toxicidad mínima si se ingieren en las cantidades presentes en una dieta vegetariana típica.^{1,2} Los flavonoides poseen diversas actividades biológicas, entre ellas, actividades antioxidantes, anticancerígenas, antibacterianas y antivirales. Recientemente se ha reportado que diferentes flavonoides naturales³⁻⁵ y también flavonoides sintéticos (crisinas halogenadas)⁶ poseen actividad antiviral contra los virus del dengue y zika.

Objetivos

Continuando con nuestros estudios relacionados con la síntesis de flavonoides y análogos, hemos decidido preparar una pequeña biblioteca de flavonas halogenadas para su posterior evaluación como antivirales.

Materiales y métodos

La síntesis se llevó a cabo en tres etapas, usando condiciones previamente reportadas por nuestro grupo⁷: a) síntesis de precursores halogenados (2'-hidroxiacetofenonas y benzaldehídos) b) condensación aldólica c) ciclación oxidativa. Todos los compuestos se obtuvieron con buenos rendimientos, fueron purificados por recristalización o por cromatografía en columna y caracterizados por RMN y EM.

Conclusiones

En este trabajo se prepararon doce flavonas halogenadas con buenos rendimientos. Los compuestos serán evaluados posteriormente por un grupo especializado en la materia.

Referencias

- [1] Zhang, Y.; Li, Y.; Cao, C.; Cao, J.; Chen, W.; Zhang, Y.; Wang, C.; Wang, J.; Zhang, X.; Zhao, X. Dietary flavonol and flavone intakes and their major food sources in Chinese adults. *Nutr. Cancer* 2010, 62, 1120-1127.
- [2] Ferreres, F.; Taveira, M.; Pereira, D. M.; Valentão, P.; Andrade, P. B. Tomato (*Lycopersicon esculentum*) seeds: new flavonols and cytotoxic effect. *J. Agric. Food. Chem.* 2010, 58, 2854-2861.
- [3] Du, J.; Chen, Z.; Zhang, T.; Wang, J.; Jin, Q. Inhibition of dengue virus replication by diisopropyl chrysin-7-yl phosphate. *Sci. China Life Sci.* 2016, 59, 832-838
- [4] de Sousa, L. R. F.; Wu, H.; Nebo, L.; Fernandes, J. B.; Fernandes da Silva, M. F.; Kiefer, W.; Kanitz, M.; Bodem, J.; Diederich, W. E.; Schirmeister, T.; Vieira, P. C.



Flavonoids as noncompetitive inhibitors of Dengue virus NS2B-NS3 protease: Inhibition kinetics and docking studies. *Bioorg. Med. Chem.* 2015, 23, 466-470

[5] Moghaddam, E.; Teoh, B-T.; Sam, S-S.; Lani, R.; Hassandarvish, P.; Chik, Z.; Yueh, A.; Abubakar, S.; Zandi, K. Baicalin, a metabolite of baicalein with antiviral activity against dengue virus. *Sci. Rep.* 2014, 4, 5452

[6] Suroengrit, A.; Yuttithamnon, W.; Srivarangkul, P.; Pankaew, S.; Kingkaew, K.; Chavasiri, W.; Boonyasuppayakorn, S. Halogenated chrysin inhibit dengue and Zika virus infectivity. *Sci. Rep.* 2017, 7, 13696

[7] a) Sagrera, G.; Seoane, G. Total synthesis of 3',3'''-binaringenin and related biflavonoids. *Synthesis* 2010, 2776-2786. b) Sagrera, G.; Seoane, G. Acidic rearrangement of benzyloxychalcones. A short synthesis of chamanetin. *Synthesis* 2009, 4190-4202. c) Sagrera, G.; Bertucci, A.; Vazquez, A.; Seoane, G. Synthesis and antifungal activities of natural and synthetic biflavonoids. *Bioorg. Med. Chem.* 2011, 19, 3060-3073.

SINTESIS Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE UN NUEVO SELENIO FTALOCIANINATO DE ZINC(II)

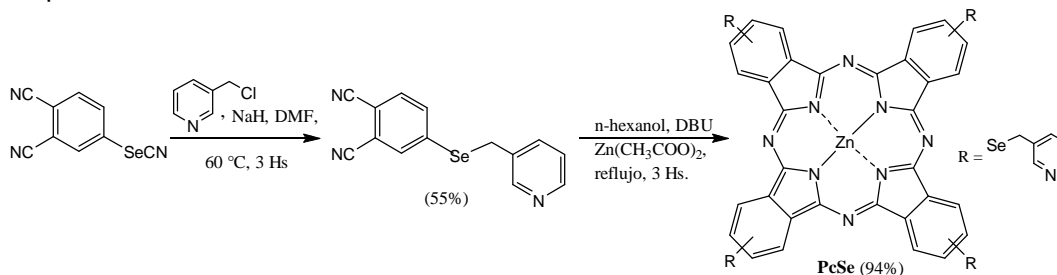
Sergio D. Ezquerria Riega¹, Lucia M. Luquez, Beatriz Lantaño¹, María C. García Vior¹

¹ Universidad de Buenos Aires, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Departamento de Química Orgánica, Junín 956, C1113AAD Buenos Aires, Argentina. ceciliavior@gmail.com.

La terapia fotodinámica (TFD) es una modalidad terapéutica basada en la capacidad que poseen ciertos fotosensibilizadores (FS) de absorber luz y generar especies reactivas del oxígeno (ROS) capaces de dañar selectivamente el área neoplásica iluminada convirtiéndola en una promisorio terapia alternativa o complementaria a las terapias tradicionales implementadas contra el cáncer como la quimioterapia y radioterapia [1]. Las ftalocianinas (Pc) se encuentran entre los FS más prometedores empleados como agentes fototóxicos para TFD en el tratamiento del cáncer debido a su alta eficiencia de generación de ROS tras la iluminación, alta estabilidad química y fluorescencia [2]. Sin embargo, una de las problemáticas que poseen las Pc son su escasa anfifilicidad y la tendencia a formar agregados, factores que limitan su actividad biológica [3]. De acuerdo a ello, nuestro grupo de trabajo ha investigado la síntesis y propiedades fotoquímicas de un nuevo selenio ftalocianinato de zinc(II) tetrasustituido con grupos piridínicos en posición periférica (PcSe) que permiten la modulación de las propiedades electrónicas así como su solubilidad en medios orgánicos y acuosos.

RESULTADOS

Con la finalidad de obtener la PcSe se ha diseñado una estrategia sintética que se esquematiza a continuación:



Todos los compuestos nuevos sintetizados fueron caracterizados por métodos espectroscópicos ¹H-NMR, ¹³C-NMR, espectrometría de masa y espectroscopia infrarroja y fueron obtenidos con excelentes rendimientos. Se investigaron las propiedades espectroscópicas de PcSe para evaluar sus propiedades como potencial FS para fines clínicos. El espectro de absorción UV-visible en DMSO mostró una banda Soret a $\lambda = 365$ nm y una banda Q correspondiente al monómero a $\lambda = 691$ nm, $E = 97900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($c = 1.4 \times 10^{-5} \text{ M}$). Cuando se excitó a 610 nm, PcSe evidenció un espectro de emisión de fluorescencia con un $\lambda_{\text{max}} = 695$ nm, típico de las ftalocianinas de zinc. PcSe demostró ser un excelente generador de oxígeno singlete con un alto valor de rendimiento cuántico de producción de oxígeno singlete de 0.75 así como una producción de rendimiento cuántico de fluorescencia de 0.06, condiciones básicas para pruebas biológicas adicionales.

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar PcSe con excelentes rendimientos. Los estudios fotoquímicos demostraron que PcSe es un excelente generador de oxígeno singlete, siendo un promisorio FS para TFD.



REFERENCIAS

1. J.F. Lovell, T.W. B. Liu, J. Chen, G. Zheng. *Chem. Rev.*, 110 (2010) 257.
2. S. Moeno , R.W.M. Krause, E.A. Ermilov, W. Kuzyniak, M. Höpfner. *Photochem Photobiol Sci.*, 13 (2014) 963.
3. N. Sekkat, H. Bergh, T. Nyokong, N. Lange. *Molecules*, 17 (2012) 98.

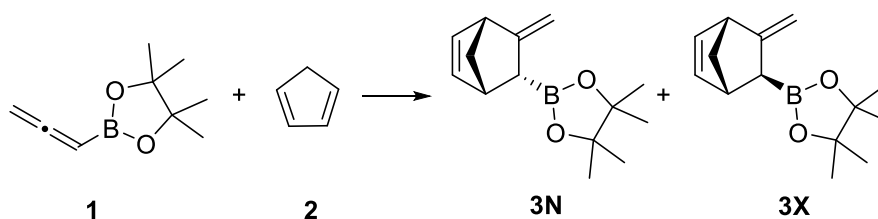
ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE DIELS-ALDER ENTRE ALENILBORONATO DE PINACOL Y CICLOPENTADIENO

Natalia Labadie, Juan M. Ramos Marchena, Noelia S. Medrán y Silvina C. Pellegrinet

Lugar de Trabajo: Instituto de Química Rosario (CONICET), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, Rosario (2000), Argentina. E-mail: pellegrinet@iquir-conicet.gov.ar

La reacción de Diels-Alder (DA) ha mostrado ser una reacción muy útil en síntesis orgánica debido a la posibilidad de construir anillos de seis miembros y a la versatilidad de los sustratos que pueden participar en ella.¹⁻³ Particularmente, resulta interesante el uso de dienófilos activados con boro, cuya reactividad depende de los sustituyentes unidos al átomo de boro.^{4,5} Se han estudiado las cicloadiciones con diversos compuestos alquénilboro, incluyendo dialquilboranos, dihaloboranos, alquilhaloboranos, y ésteres borónicos.⁶ En general, las reacciones de DA de alquénilboranos ocurren a temperaturas más bajas y presentan mayor selectividad *endo* que aquellas de ésteres alquénilborónicos, pero aun así ambas ocurren en condiciones térmicas.

Existen numerosos casos de reacciones de DA donde se utilizan compuestos vinil- y alquénilboro, pero no de compuestos alenilboro. Los alenos participan de diferentes reacciones pericíclicas con facilidad en condiciones térmicas, ya sea reacciones de DA, cicloadiciones 1,3-dipolares y cicloadiciones [2+2].⁷ Dichos compuestos constituyen excepcionales dienófilos ya que en general presentan alta reactividad y su selectividad puede ser modulada mediante los efectos electrónicos y estéricos de su entorno químico.⁸ Por este motivo, nos resultó de especial interés explorar la reactividad del alenilboronato de pinacol (**1**). Para tal fin investigamos su reacción con el dieno altamente reactivo ciclopentadieno (**2**) (Esquema 1).



Esquema 1: Reacción de DA entre alenilboronato de pinacol (**1**) y ciclopentadieno (**2**)

Resultados

En este trabajo se ensayó la reacción entre alenilboronato de pinacol y ciclopentadieno en tubo cerrado en diferentes condiciones. Se utilizaron tolueno, acetonitrilo, diclorometano y agua como solventes, en un rango de temperaturas entre 80 y 200 °C, y se probó además la reacción sin solvente. El ciclopentadieno se adicionó en exceso (5 equivalentes) y se agregó BHT para evitar la formación de radicales libres. En todos los casos se observó la formación del cicloadducto **3**, en forma de una mezcla *endo/exo*, mostrando que el doble enlace reactivo del aleno para esta cicloadición de DA es el doble enlace interno. En algunas pruebas se formaron subproductos que aún no pudieron ser identificados. El mejor resultado obtenido hasta el momento se logró al

llevar a cabo la reacción a 200 °C durante 1 hora y 30 minutos utilizando tolueno anhidro como solvente. Bajo estas condiciones, se obtuvo una mezcla 1:1 de los isómeros *endo* y *exo* del compuesto **3** con un 84% de rendimiento (66% luego de la purificación en columna cromatográfica).

Se realizó también el estudio teórico correspondiente a la reacción de interés. Dado que se observó la formación de subproductos, se realizaron cálculos computacionales para la reacción de DA con el doble enlace interno del aleno así como aquella con el doble enlace terminal. Además, se investigó la cicloadición [2+2]. Los resultados teóricos mostraron que el enlace interno es el más reactivo. A pesar de que hasta la fecha no se halló una estructura de transición para la formación directa del producto [2+2], los cálculos indicaron que la misma podría ocurrir a partir del cicloaducto [4+2].

Conclusiones

Se estudió la reacción de alenilboronato de pinacol con ciclopentadieno. Esta primera aproximación al estudio de la reactividad de compuestos alenilborónicos como dienófilos arrojó resultados prometedores en términos de reactividad y selectividad y a la vez sugirió la posibilidad de obtener otros compuestos isoméricos a través de mecanismos de reacción competitivos.

Referencias

- 1 K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon and G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2002, **41**, 1668–1698.
- 2 K. Takao, R. Munakata and K. Tadano, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4779–4807.
- 3 M. Juhl and D. Tanner, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 2983–2992.
- 4 G. Hilt and P. Bolze, *Synthesis*, 2005, 2091–2115.
- 5 D. G. Hall, Ed., *Boronic Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2005.
- 6 Para algunas referencias de nuestro grupo ver: (a) A. M. Sarotti, P. L. Pisano, S. C. Pellegrinet *Org. Biomol. Chem.*, 2010, **8**, 5069–5073. (b) M. M. Vallejos, N. Grimblat, S. C. Pellegrinet *RSC Adv.*, 2014, **4**, 36385–36400. (c) N. Grimblat, A. M. Sarotti, P. L. Pisano, Pellegrinet, S. C. *New J. Chem.*, 2016, **40**, 1966–1969. (d) P. L. Pisano and S. C. Pellegrinet, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 33864–33871.
- 7 N. Krause and A. S. K. Hashmi, Eds., *Modern allene chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2004.
- 8 S. Ma, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2829–2871.

**REACCIONES DIELS-ALDER EN AGUA. OBTENCIÓN DE MONÓMEROS
DICARBOXÍLICOS EN SISTEMAS MICELARES ACUOSOS FORMADOS POR
LÍQUIDOS IÓNICOS SURFACTANTES**

Jesica Soffietti, Eugenia Faurie, Celeste Onaindia, Claudia Adam y Claudia Della Rosa

IQAL (UNL-CONICET), Lab. Fisicoquímica Orgánica, Facultad de Ingeniería Química,
Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, 3000, Argentina,
e-mail: cdellaro@fiq.unl.edu.ar

La reacción Diels-Alder representa desde el punto de vista metodológico, una de las herramientas más significativas y versátiles que se emplean actualmente en la construcción de aductos cíclicos de seis miembros, carbocíclicos o heterocíclicos. Debido al potencial dado por la posibilidad de formar enlaces carbono-carbono, carbono-heteroátomo y heteroátomo-heteroátomo, la misma es una herramienta sintética versátil en la construcción de moléculas tanto simples como complejas.^{1,2} En particular, para reacciones Diels-Alder (D-A) polares uno de los aspectos más relevantes es su dependencia del solvente. Generalmente, en este tipo de reacciones intervienen compuestos orgánicos poco polares, esto es un inconveniente ya que se necesitan solventes moleculares como medio de reacción, los cuales son altamente contaminantes y de elevada toxicidad. En esta dirección y como alternativa a los solventes tradicionales, surgen los líquidos iónicos (LIs). Estos compuestos son sales orgánicas que están siendo estudiados por su amplio espectro de aplicaciones. Una de las mayores ventajas de estos compuestos es que a partir de la combinación de los distintos aniones y cationes que las componen, es posible obtener un gran número de nuevos LIs con propiedades diferentes.³ Adicionalmente, la sustitución en el nitrógeno de la base catiónica por grupos alquílicos compuesto por cadenas lineales con más de 8 átomos de carbono le confiere a los LIs características anfífilas organizándose en micelas en solución acuosa. De este modo nuevos surfactantes a los tradicionales se presentan ampliando el espectro de aplicaciones tales como catálisis micelar, solubilización, plegamiento de proteínas y transporte de drogas, etc. Adicionalmente las reacciones desarrolladas en estos sistemas micelares se enmarcan dentro de la química verde. Un ejemplo de estos LIs son los basados en cationes 1-alkil-3-metilimidazolio [Cnmim]⁺ cuando el grupo alquilo posee una cadena hidrocarbonada que contiene varios átomos de carbono. *En este sentido nuestro objetivo es analizar el efecto del medio micelar sobre una reacción de cicloadición Diels-Alder tomada como referencia.*

Resultados

Se trabajó con un sistema reaccionante el cual produce cicloalquenos de interés industrial, se analizó su comportamiento en sistemas micelares acuosos formados por nuevos surfactantes cuya base estructural es un líquido iónico imidazólico. Este medio de reacción resulta sumamente interesante para ser explorado como alternativa para optimizar temperaturas, tiempos de reacción y rendimientos lo cual constituirá un nuevo aporte a la síntesis química en agua.

El sistema reactivo ensayado está formado por anhídrido maleico y 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), esta reacción de cicloadición genera un aducto dicarboxílico que se emplea como monómero en la obtención de poliésteres alifáticos que presentan aplicaciones en el campo de la biología y la medicina. Con el objeto de optimizar un medio de reacción acuoso implementando sistemas micelares, se trabajó con Bromuro

de N,N-dodecilmetilimidazolio ([DoMIm][Br]), la síntesis del mismo se realizó en nuestro grupo de trabajo siguiendo la metodología reportada.⁴

Las reacciones de cicloadición se llevaron a cabo en un reactor de vidrio provisto de agitación magnética. Se emplearon 1.4 mmol de anhídrido maleico, 4 mmol de isopreno y [Do][MImBr] a una concentración micelar crítica de 1×10^{-2} M. Las reacciones se desarrollaron a temperatura ambiente durante 24 y 48 hs (**Fig. 1**). Finalizado el tiempo de reacción, los productos fueron extraídos con acetato de etilo y purificados utilizando cromatografía en columna clásica empleando silicagel como fase estacionaria y mezclas de hexano-acetato de etilo como eluyente. Los productos de reacción fueron analizados por métodos espectroscópicos.

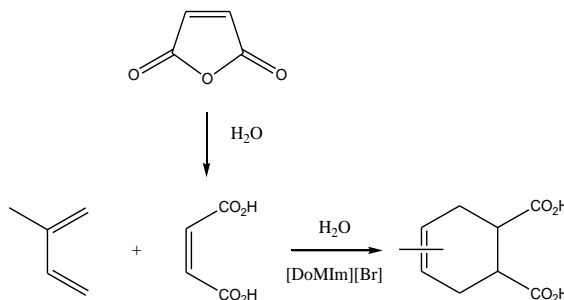


Fig. 1. Reacción Diels-Alder en una solución micelar de [Do][MImBr]

Conclusiones

El sistema micelar seleccionado como medio de reacción para el desarrollo de la cicloadición entre el dieno y dienófilo mencionados resultó ser efectivo para la generación de cicloalquenos que presentan interés industrial, dicha afirmación lo evidencia el aceptable rendimiento de los cicloaductos obtenidos: 24 hs, 60 %; 48 hs, 70 % empleando condiciones más benignas que las reportadas.^{5,6} El empleo de adecuados medios de reacción en estos procesos “económicos en átomos” brindan un enfoque orientado a mejorar la eficiencia tanto química como ambiental de estas reacciones de cicloadición. En este sentido se pretende trabajar con LIs de base imidazólica con diferente longitud de cadena carbonada – 4, 8, 10 y 16 carbonos en el anillo imidazólico-. Resulta de interés desarrollar nuevos medios microheterogéneos con microentornos diferentes que permitan la solubilización de reactantes no polares y consecuentemente posibiliten acceder a condiciones de reacción más benignas y con mayores rendimientos que las informadas empleando solventes moleculares, catalizadores inorgánicos, mayores temperaturas y tiempos de reacción. Además los resultados obtenidos contribuirán a un mejor entendimiento de los efectos del medio en estas reacciones de suma importancia sintética.

Agradecimientos

A CONICET por el financiamiento de PIP 120 (2014-2016). A la Secretaria de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Litoral por su programa CAI+D 2016 PIC 50420150100023 LI. Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación de la provincia de Santa Fe, Programa de Investigación Orientada (ASaCTel) 2016 -2010-035-16.

Referencias

- 1- Corey E. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1650- 1667.



- 2- Friguelli, F., Taticchi, A. In *The Diels-Alder reaction: Selected Practical Methods*. Ed. Wiley **2002**. Cap. 6, pp 251-297.
- 3- Adam, C., Fortunato G. *Journal of Surfactants and Detergents* **2019** (en prensa).
- 4- Suarez, P., Einloft, S., Dullius, J., De Souza. R., Dupont, J. *J. Chem. Phys.* **1998**, 95, 1626-1639.
- 5- Walborsky, H. M., Barash, L., Davis, T. C. *Tetrahedron* **1963**, Vol. 19, pp 2333-2351.
- 6- Brown A. H., Sheares V. V. *Macromolecules* **2007**, 40, 4848-4853.

ESTUDIO DE LA REACCIÓN ENTRE ACETILENDICARBOXILATO DE METILO Y
DIFENILAMINA Y SUS PRODUCTOS DE CICLACIÓN

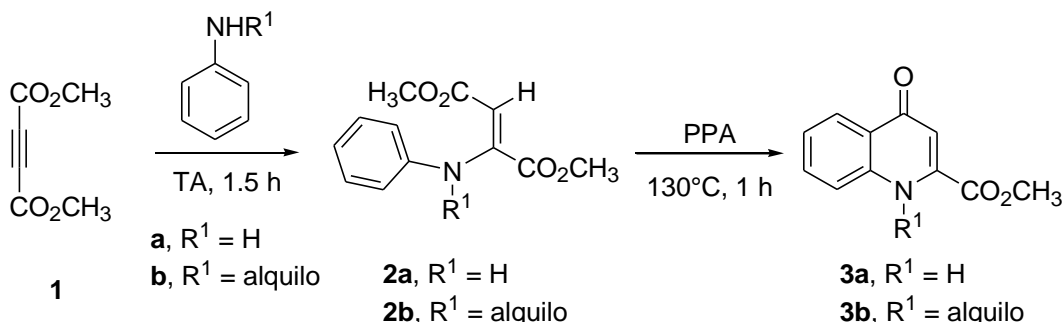
María S. Shmidt,¹ Guido Oppezzo,¹ Sofía Prieto,¹ Sabrina Suchecki,¹ Albertina Moglioni,²
María M. Blanco¹

¹Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, CABA, CP 1333AAD, Argentina, mdblanc@ffyb.uba.ar.

²Departamento de Farmacología, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, IQUIMEFA, CABA, CP 1333AAD, Argentina.

Las 4-Quinolinonas y sus derivados *N*-alquilados se preparan de manera versátil a partir de acetilendicarboxilatos de alquilo **1** y anilina o *N*-alquilanilinas en ausencia de solvente y a temperatura ambiente. Esta reacción, tipo aza-Michael, conduce a *N*-alquil-2-fenilamino-2-butenodioatos de alquilo **2** los cuales, por tratamiento con un agente ciclante como el ácido polifosfórico (PPA) a 130°C, originan las correspondientes 2-alcoxicarbonil-4-quinolinonas **3** (Esquema 1).^{1a,b} Si bien en la literatura se encuentran varios trabajos dedicados a la optimización de la síntesis de estos compuestos, llama la atención que para la síntesis de *N*-arilderivados **3c** sólo se reporten dos manuscritos. En uno de ellos, los autores insisten en la imposibilidad de obtener estos compuestos^{1b} y en otro, muy reciente, sólo lo consiguen mediante el empleo de Cu(OTf)₂ como catalizador.^{1c}

Por otro lado, de la revisión bibliográfica se advierte discrepancia en la asignación espectroscópica (RMN) de las enaminas **2a** y **2b**, y en consecuencia de su configuración, arribando a conclusiones confusas o antagónicas.^{1a-c,2}



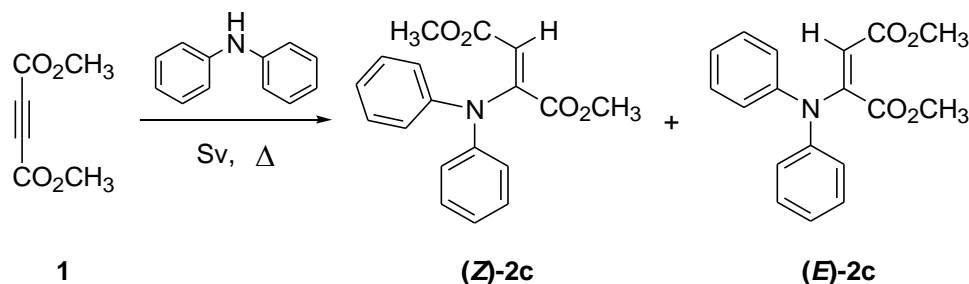
Esquema 1

Dado nuestro interés en esta familia de compuestos, decidimos llevar a cabo el estudio de la reacción de acetilendicarboxilato de metilo (**1**) y difenilamina con el fin de obtener las enaminas diastereoméricas **2c**, caracterizarlas espectroscópicamente, y luego establecer el producto de heterociclación en cada caso.

Resultados

Nuestro grupo de trabajo ha logrado obtener *N*-fenil-4-quinolinona-2-carboxilato de metilo (**3c**, R¹ = C₆H₅) por reacción entre DMAD (**1**) y difenilamina, empleando metanol a reflujo como medio de reacción y posterior ciclación con PPA.³ El rendimiento del primer

paso de reacción está limitado por las características electrónicas y estéricas de la difenilamina como nucleófilo, recuperando material de partida sin reaccionar aún trabajando con un gran exceso de DMAD. Con el fin de aumentar el rendimiento de las enaminas **2c**, se ensayaron diferentes condiciones de reacción que además nos permitieran obtenerlas selectivamente. (Esquema 2).

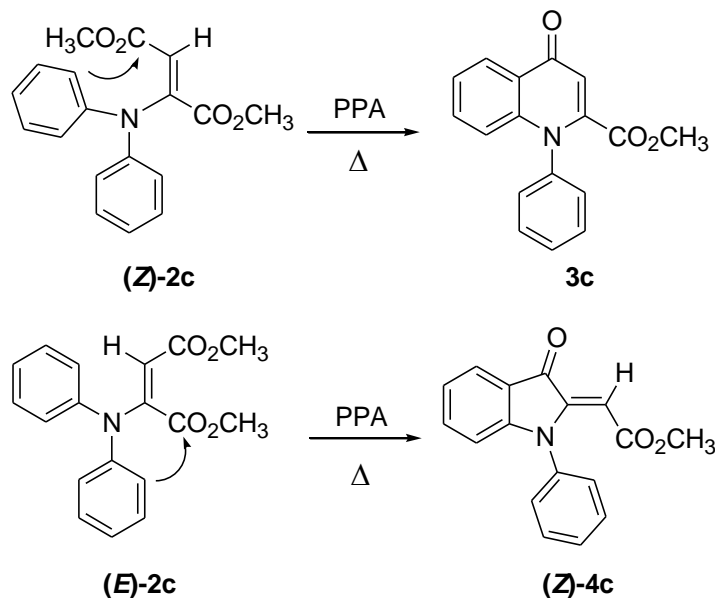


Esquema 2

Así, el empleo de metanol a reflujo como medio de reacción condujo a la formación de una mezcla de las dos enaminas en proporción relativa de 95:5 (mayor y menor R_f respectivamente, usando Cl_2CH_2 como fase móvil y sílica gel como fase estacionaria). En cambio, cuando la reacción se realiza en ácido acético a 100°C , la proporción de las enaminas sintetizadas se modifica a 30:70 respectivamente. En DMF se logran resultados semejantes a los obtenidos por empleo de metanol, resultando además más dificultoso el aislamiento. La incorporación de Tritón B a la mezcla de reacción, procedimiento muy utilizado para la obtención de las enaminas **2a** y **2b**, no proporcionó un aumento del rendimiento de las enaminas trabajando en medio ácido, y no hubo formación de productos en medio alcohólico.

La caracterización espectroscópica realizada nos permitió asignar la configuración **(Z)-2c** a la enamina de mayor R_f y **(E)-2c** a la enamina de menor R_f . Es importante mencionar que se evidenció isomerización parcial durante el aislamiento cromatográfico ($E \rightarrow Z$).

En la etapa de heterociclación, se evaluó el comportamiento de dos agentes ciclantes, el ácido polifosfórico (PPA) y el Reactivo de Eaton ($\text{P}_2\text{O}_5/\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$).^{2e} Se observó un aumento del rendimiento cuando se empleó este último que, además, tiene como ventaja adicional el poder trabajar en condiciones más suaves de reacción. Como se esperaba, ambas enaminas condujeron a dos productos de ciclación diferentes (Esquema 3). Partiendo de **(Z)-2c** se obtuvo la 1-fenil-2-metoxicarbonil-4-quinolinona **3c**, y a partir de **(E)-2c** obtuvimos el (Z)-(1-fenil-3-oxo-1,3-dihidro-2-indoliliden)-acetato de metilo **(Z)-4c**. La regioselectividad de la reacción se explica considerando por un lado la menor distancia posible entre el fenilo y el carboxilato de metilo que reaccionan, y por otro, la estabilidad del producto que se forma. Un estudio molecular preliminar de la reacción de heterociclación³ puso en evidencia una menor barrera energética para la formación del núcleo 4-quinolinona cuando se parte de la enamina **(Z)-2c**.



Esquema 3

En análisis espectroscópico, también permitió asignar la configuración de compuesto **(Z)-4c**, observándose isomerización parcial con el paso de tiempo cuando se mantiene en solución.

Referencias

- 1-a) Cincinelli, R.; Musso, L.; Beretta, G.; Dallavalle, S. *Tetrahedron* (2014) 70, 9797-9804. b) Huang, C.; Guo, J.-H.; Fu, H.-M.; Yuan, M.-L.; Yang, L.-J. *Tetrahedron Lett.* (2015) 56, 3777-3781. c) Xu, X. Zhang X. *Org. Lett.* (2017) 19, 4984-4987.
- 2- a) Baker, B. R.; Bramhall, R. R. *J. Med. Chem.* (1972) 15, 230-233. b) Albrecht, M.; Osetska, O.; Rantanen, T.; Fröhlich, R.; Bolm, C. *Synlett* (2010) 7, 1081-1084. c) Khetan, S. K.; George, M. V. *Can. J. Chem.* (1969) 47, 3545-3551. d) Edmont, D.; Rocher, R. Plisson, C.; Chenault, J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2000) 10, 1831-1834. e) Zewge, D. Chen, C, Deer, C.; Dormer, P. G.; Hughes, D. L. *J. Org. Chem.* (2007) 72, 4276-4279. f) Zhu, Q.; Jiang, H.; Li, J. Zhang, M.; Wang, X.; Qi, C. *Tetrahedron* (2009) 65, 4604-4613. g) Ziyaei-Halimehjani, A.; Saiidi, M. R. *Tetrahedron Lett.* (2008) 49, 1244-1248.
- 3- S. Prieto, M.F. Martini, M.I. Abasolo, I.A. Perillo, M.M. Blanco, M.S. Shmidt. XXI Simposio Nacional de Química Orgánica. Noviembre 2017. "Síntesis de N-fenil derivados del ácido quinurénico"

SINTESIS DE DERIVADOS 2-AMINONAFTOQUINONA UTILIZANDO NITRATO DE AMONIO Y CERIO (IV) COMO CATALIZADOR

Ricardo Gaitán Ibarra, Jhoan Piermattey Ditta y Juan Oviedo Villero

Grupo de Productos Naturales, Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Universidad de Cartagena, Campus de la Salud, Barrio Zaragocilla. Cartagena de Indias-Colombia. Código postal 130015. rgaitani@unicartagena.edu.co

Las naftoquinonas son compuestos aromáticos oxigenados muy abundantes en la naturaleza, se encuentran principalmente distribuidas en las plantas superiores (raíces y cortezas), bacterias, hongos, equinodermos, artrópodos y ciertos representantes del reino animal [1,2]. Estos compuestos se producen como intermediarios en la síntesis de diversos compuestos heterocíclicos. Uno de los derivados más conocidos de la 1,4-naftoquinona son las 2-amino-1,4-naftoquinonas, las cuales son componentes importantes de muchos productos naturales y como intermediarios sintéticos claves en la síntesis de compuestos biológicamente importantes como las indolnaftoquinonas [3]. Los derivados naftoquinónicos han presentado actividad como agentes citotóxicos, antimaláricos, antifúngicos, antibacterianos, antiinflamatorios y antitumorales [4,5]. La 2-amino-1,4-naftoquinona ha sido previamente sintetizada por diversos autores [6,7,8] sin embargo, se ha podido optimizar la síntesis de este compuesto para hacer mucho más eficiente la obtención de sus análogos. En este trabajo se reporta la síntesis de diferentes derivados 2-amino-1,4-naftoquinona, utilizando 1,4-naftoquinona y azida de sodio como reactivos y nitrato de amonio y cerio (IV), también conocido como CAN por su sigla en inglés, como catalizador de la reacción, variando la cantidad de catalizador con el objetivo de conocer la relación molar más adecuada para la reacción.

Resultados

Los compuestos sintetizados en este trabajo fueron 2-amino-1,4-naftoquinona (4), 2-amino-3-metil-1,4-naftoquinona (5) y 2-amino-5-hidroxi-1,4-naftoquinona (6); utilizando 1,4-naftoquinona (1), 3-metil-1,4-naftoquinona (2) y 5-hidroxi-1,4-naftoquinona (3) como materiales de partida, azida de sodio como agente de aminación y CAN como catalizador. Las reacciones se llevaron a cabo a pH de 4, temperatura ambiente y monitoreo por cromatografía de capa fina. Para establecer la cantidad óptima de catalizador, se diseñaron cuatro experimentos donde se variaba la relación molar del catalizador con respecto al material de partida 1 para obtener el compuesto 4; después de seis horas de reacción (tiempo máximo de reacción para este material de partida, 1) se calcularon los rendimientos para cada experimento, donde se evidenció disminución del mismo al aumentar la cantidad de catalizador 60,1% para una relación molar 1:0,5; 47,6% 1:1; 33,6% (1:2); 20,9% (1:2,5) y 7,5% (1:3). Este comportamiento posiblemente debido a que el exceso de catalizador facilita la producción de subproductos, hecho que se evidenció en los perfiles cromatográficos realizados después de cada reacción. No se observó reacción en la síntesis del compuesto 5 a temperatura ambiente, incluso después de 36 horas. Por tal motivo, se procedió a realizar la síntesis a una temperatura de 60 °C y constante agitación, evidenciándose la obtención del producto (polvo rojizo) a las 16 horas, con un rendimiento del 65,9%. Por otro lado, el compuesto 6 se obtuvo por reacción a temperatura ambiente durante 15 horas con un rendimiento del 34,6 %. Estos resultados se compararon con los reportados en trabajos previos por nuestro grupo de investigación y por otros autores [7,8,9], donde no se hace uso de catalizador. Es evidente una disminución significativa del tiempo de reacción, pasando de 15 h a 6h para el compuesto 4, de 36 h a 16 h para el compuesto 5 y de 24 h a 15 h para el

compuesto 6. De igual forma esta reducción en los tiempos de reacción se mantiene al comparar los resultados reportados donde se utiliza $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como catalizador [10].

Conclusiones

La síntesis de los compuestos 2-amino-1,4-naftoquinona (3), 2-amino-3-metil-1,4-naftoquinona (4) y 2-amino-5-hidroxi-1,4-naftoquinona (5), fue posible empleando CAN como catalizador, obteniendo mejores rendimientos y significativa reducción en los tiempos de reacción reportados en la literatura.

Referencias

1. Leyva, E., Loredó-Carrillo, S. E., López, I., Escobedo-Avellaneda, G., & Navarro-Tovar, G. (2017). Importancia química y biológica de naftoquinonas. Revisión bibliográfica. *Afinidad*, 74(577).
2. Thomson R. (1971). "Distribution and Biogenesis". Naturally Occurring Quinones. London. Academic Press Inc. Pag. 11- 43.
3. Yamashita, M., Ueda, K., Sakaguchi, K., Tokuda, H., & Iida, A. (2011). One-Pot Synthesis of Benzo[f]indole-4,9-diones from 1,4-Naphthoquinones and Terminal Acetylenes. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 59(10), 1289-1293.
4. López, I., Leyva, E., & García, F. (2011). Las naftoquinonas: más que pigmentos naturales. *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*, 42(1), 6-17.
5. López, I., Flores, N., Daniel, S., Belmares, y., & Galindo, A. (2014). Naphthoquinones: biological properties and synthesis of lawsone and derivatives- a structured review. *Vitae*, 21(3), 248-258.
6. Liu, B., & Ji, J. (2008). Facile Synthesis of 2-Amino-1, 4-naphthoquinones catalyzed by Molecular Iodine under Ultrasonic Irradiation. *Synthetic Communications*, 38(8), 1201-1211.
7. Gaitán, R., Argüello, E., Corpas, A., Salgado, J., Herrera, M., Cantillo, Z., & Morelo, H. (2007). Síntesis de análogos furanonaftoquinónicos con posible actividad antimalárica contra *Plasmodium falciparum*. *Revista Cubana de Química*, 19(2), 64-66.
8. Acuña, J., Piermattey, J., Caro, D., Bannwitz, S., Barrios, L., López, J., & Müller, K. (2018). Synthesis, Anti-Proliferative Activity Evaluation and 3D-QSAR Study of Naphthoquinone Derivatives as Potential Anti-Colorectal Cancer Agents. *Molecules*, 23(1), 186.
9. Arnone, A., Merlini, L., Nasini, G., & de Pava, V. (2007). Direct amination of naphthazarin, juglone, and some derivatives. *Synthetic Communications*, 37(15), 2569-2577.
10. Andrade-Guel, M. L., López-López, L. I., & Sáenz-Galindo, A. (2011). Estudio sintético y caracterización por infrarrojo de derivados 2-(amino)-1, 4-naftoquinona y su evaluación antibacteriana preliminar. *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 14(2), 75-82.



APLICACIÓN DEL REACTIVO DE EATON PARA LA SÍNTESIS SELECTIVA DE 4-FENIL-2-QUINOLONA

Juan Pablo Carnevale, Ayelen Luczywo, María Belén Iglesias García, Silvia Elizabeth Asís

Universidad de Buenos Aires. Facultad de Farmacia y Bioquímica, Departamento de
Química Orgánica. Junín 956 C1113AAD Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

E-mail: elizabet@ffyb.uba.ar

El núcleo de quinolina es una estructura privilegiada en química medicinal por la gran variedad de actividades biológicas y bioquímicas de los heterociclos que lo contienen, muchos de ellos alcaloides aislados de plantas medicinales o de origen sintético. La 4-quinolona y la 2-quinolona (tautómeros correspondientes a la 4-hidroxiquinolona y 2-hidroxiquinolona, respectivamente) están presentes en antibióticos sintéticos de amplio espectro. Nuestro grupo sintetizó 4-fenil-2-quinolonas con actividad antiparasitaria¹ y luego preparó numerosas quinolinas polisustituidas con dicha actividad y como antituberculosis^{2,3}. El interés por la síntesis de 2-quinolonas continúa vigente por ser éste un precursor valioso para la obtención de quinolinas sustituidas en la posición 2 con grupos farmacóforos, mediante el desplazamiento nucleofílico del intermediario 2-cloroquinolina. Recientemente demostramos la utilidad y ventajas del reactivo de Eaton⁴ para la síntesis de 4-metil-2-quinolona con elevado rendimiento y pureza en condiciones suaves de reacción, obteniendo exclusivamente ese isómero⁵.

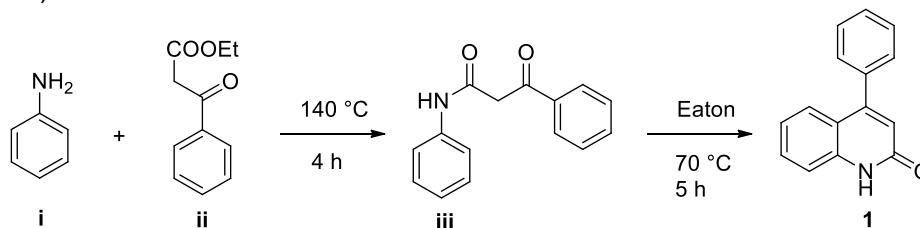
En 1948 se describió la preparación de 4-fenil-2-quinolona (**1**) mediante la reacción de Knorr, que involucra la ciclación de benzoilacetanilida en ácido sulfúrico concentrado a 90 °C y con un rendimiento de 50 %⁶. Tiempo después se publicó su síntesis a partir del tratamiento de benzoilacetanilida con ácido polifosfórico a 140-150 °C, aunque con un cierto porcentaje de su isómero 2-fenil-4-quinolona. Se analizó además la proporción de ambos reactivos para favorecer la síntesis de ese isómero, según la reacción de Conrad-Limpach. En 2018 se presentó la síntesis en microescala de **1** vía un reactivo de iodo hipervalente (III) a temperatura ambiente, mediada por una reacción de descarboxilación intramolecular tipo Heck, con 79 % de rendimiento⁷.

En este trabajo se presenta la aplicación del reactivo de Eaton (7 % de pentóxido de fósforo en ácido metansulfónico) para la síntesis de **1** en condiciones suaves y afines al medio ambiente. El único antecedente que utiliza el reactivo de Eaton es el publicado por Zegwe en 2007 para la síntesis de 4-quinolonas, mediante la ciclación de enaminas con grupos sustituyentes de distinta naturaleza, entre ellos atractores de electrones, los cuales por lo general son sustratos pobres para ciclaciones similares⁸.

Resultados y discusión

Dada nuestra experiencia con el uso del reactivo de Eaton, nuestro objetivo fue extender su aplicación para la preparación de 4-fenil-2-quinolona, evitando así el empleo de ácidos minerales y de catalizadores costosos, tal como se describió en la introducción. El reactivo de Eaton es fácilmente asequible y presenta ventajas tales como condiciones controladas de reacción y bajo impacto ambiental. A partir de la reacción de acilación de anilina (**i**) con benzoilacetato de etilo (**ii**) a 140 °C durante 4 h, se obtuvo benzoilacetanilida (**iii**) con buen rendimiento y pureza (Esquema 1). Este intermediario **iii** y un mínimo volumen del reactivo de Eaton se sometieron a calentamiento durante 5 h a

70 °C. Se obtuvo selectivamente la 4-fenil-2-quinolona de punto de fusión (258-260) °C y datos espectroscópicos de ^1H RMN y ^{13}C RMN acordes a la referencia más reciente⁷ (Esquema 1).



Esquema 1

El posterior intento de prescindir de la preparación del intermediario **iii**, a partir de la reacción de anilina, benzoilacetato de etilo y reactivo de Eaton bajo iguales condiciones experimentales, condujo a una mezcla de productos coloreados y una ínfima cantidad de **1**, por lo que no resultó conveniente.

Conclusiones

Esta síntesis selectiva de 4-fenil-2-quinolona se destaca por su contribución al “ecodiseño” de nuevas drogas, frente a las condiciones drásticas de reacción o mediante el uso de catalizadores costosos de los métodos descritos en la literatura.

Las condiciones óptimas de reacción establecidas permitirán la preparación de series análogas a partir de anilinas convenientemente sustituidas y su posterior transformación a quinolinas con actividad antiparasitaria.

Referencias

- 1- G. C. Muscia, M. Bollini, A. M. Bruno, S. E. Asís (2006). Evaluation of antiparasitic, antituberculosis and antiangiogenic activities of 3-aminoquinolin-2-one derivatives. *J. Chil. Chem. Soc.* 51: 859-863.
- 2- G. C. Muscia, M. Bollini, J. P. Carnevale, A. M. Bruno, S. E. Asís (2006). Microwave-assisted Friedländer synthesis of quinolines derivatives as potential antiparasitic agents. *Tetrahedron Letters* 47: 8811-8815.
- 3- G. C. Muscia, G. Y. Buldain, S. E. Asís (2014). Synthesis and evaluation of acridine and fused-quinoline derivatives as potential anti-tuberculosis agents. *Eur. J. Med. Chem.* 73: 243-249.
- 4- P. E. Eaton, G. R. Carlson, J. T. Lee (1973). Phosphorus pentoxide-methansulfonic acid. A convenient alternative to polyphosphoric acid. *J. Org. Chem.* 38: 4071-4073.
- 5- G. C. Muscia, J. P. Carnevale, A. Luczywo, G. Y. Buldain, S. E. Asís. Síntesis selectiva del precursor de compuestos bioactivos 4-metil-2-quinolona empleando el reactivo de Eaton. Presentación a concurso “Premios Anuales de la Academia Nacional de Farmacia y Bioquímica”. Área Temática “Ciencias Farmacéuticas y Farmacológicas” año 2018.
- 6- C. H. Hauser, G. A. Reynolds (1948) Reactions of b-keto esters with aromatic amines. Synthesis of 2- and 4-hydroxyquinoline derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 70: 2402-2404.
- 7- H. Fan, P. Pan, Y. Zhang, W. Wang (2018). Synthesis of 2-quinolinones via a hypervalent Iodine(III)-mediated intramolecular decarboxylative Heck-type reaction at room temperature. *Org. Lett.* 20: 7929-7932.
- 8- D. Zewge, C. Chen, C. Deer, P. G. Dormer, D. L. Hughes (2007). A mild and efficient synthesis of 4-quinolones and quinolone heterocycles. *J. Org. Chem.* 72: 4276-4279.

SÍNTESIS DE INDOLOQUINOLINONAS POR REACCIONES DE ACTIVACIÓN C-H CATALIZADAS POR PALADIO

Eva Daniela Díaz Vázquez; Gisela J. Quinteros; Paula M. Uberman; Sandra E. Martín

INFIQC-CONICET-UNC. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende y Haya de la Torre, X5000HUA, Córdoba, Argentina.
e-mail: martins@fcq.unc.edu.ar

Los compuestos heterocíclicos presentan en la actualidad un gran interés en diversas áreas, ya sea por encontrarse presente en productos naturales con importantes propiedades farmacológicas, por formar parte de estructuras sintéticas con actividad biológica, o por sus aplicaciones en la industria. Particularmente, las indoloquinolinonas (Figura 1) son heterociclos fusionados derivados del núcleo del indol que forman parte de productos naturales bioactivos,¹ actúan como efectivos intercaladores de ADN, presentan actividad citotóxica frente a diferentes tipos de células cancerígenas, y su estructura coplanar tetracíclica permite que se emplee como precursor en la síntesis de potenciales antineoplásicos.²

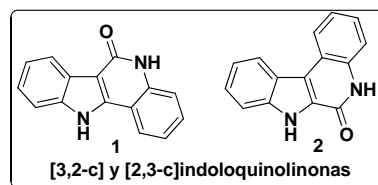
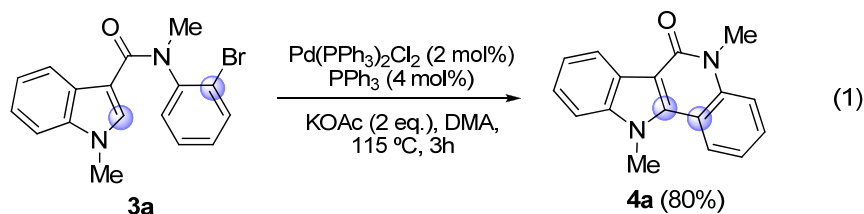


Figura 1. Indoloquinolinonas.

Existen diversas metodologías para la síntesis de los núcleos de indoloquinolinonas **1** y **2**, sin embargo muchas de ellas están limitadas en cuanto a los grupos protectores y sustituyentes empleados, ya sea por condiciones de reacción poco compatibles, prolongados tiempos de reacción, y la preparación de sustratos complejos, que requieren de numerosos pasos de síntesis. De esta forma, surge la necesidad de proponer metodologías sencillas y eficientes para la síntesis de estos heterociclos bioactivos.

El campo emergente de la funcionalización de enlaces C-H proporciona nuevas herramientas sintéticas y es una alternativa muy atractiva para la síntesis de heterociclos. Este nuevo concepto de reactividad que involucra la transformación directa de los enlaces C-H poco reactivos, ha comenzado a tener relevancia en la última década. Se han desarrollado una serie de reacciones de activación C-H catalizadas por Pd, uno de los metales más utilizados en estos procesos, que promueven la funcionalización directa de enlaces C-H.³ Del mismo modo, se ha demostrado que la arilación directa intra e intermolecular de precursores activados, como arenos funcionalizados y heterociclos, se puede llevar a cabo empleando catalizadores de Pd,⁴ convirtiéndose en una poderosa herramienta para la síntesis de heterociclos.⁵

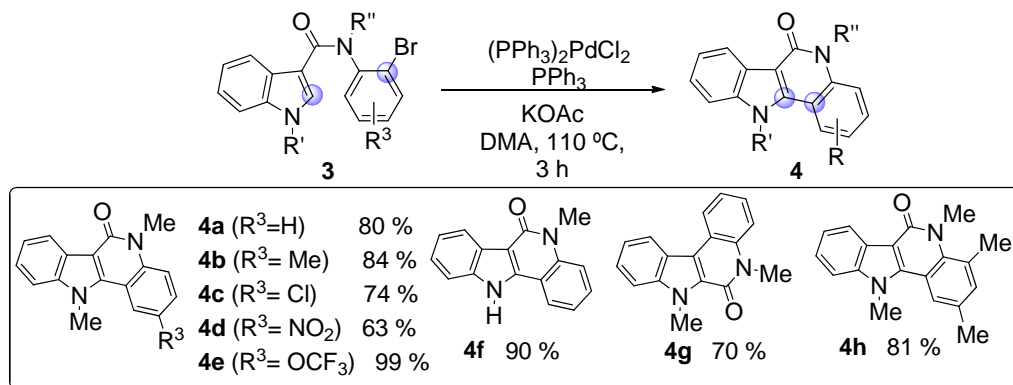
El objetivo de este trabajo comprendió la síntesis de derivados de indoloquinolinonas empleando reacciones de C-H activación catalizadas por Pd a partir de bromo-*N*-metilindolocarboxamidas como **3** (ec. 1). Para ello, previamente se estudiaron diversas condiciones de reacción y sistemas catalíticos, encontrándose que las condiciones de reacción óptimas para el cierre intramolecular son las descritas en la ecuación 1.



Resultados

La síntesis de las bromo-*N*-metilindolocarboxamidas (**3**), sustratos para obtener las indoloquinolinonas **4**, se realizó mediante metodologías desarrolladas previamente,⁶ que involucran una estrategia en dos pasos, la generación del cloruro de ácido derivado del indol y posteriormente la reacción de amidación con *o*-bromoarilaminas con diversos sustituyentes. Los productos obtenidos fueron utilizados en la siguiente etapa de síntesis, que corresponde a la protección de los grupos nitrógenos en la estructura, sin previa purificación. Esta protección juega un rol importante en la reacción de activación C-H, al menos en el nitrógeno de la amida, ya que si éste no se protege se podría desactivar el complejo de Pd catalíticamente activo o modificarse la selectividad de la reacción.

A partir de las bromo-*N*-metilindolocarboxamidas protegidas se llevó a cabo la arilación directa intramolecular catalizada por Pd para obtener las indoloquinolinonas **4a-h** (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de indoloquinolinonas vía reacciones de activación C-H.

Conclusiones

Se logró desarrollar un sistema catalítico eficiente y selectivo para el cierre intramolecular de *N*-metilindolocarboxamidas, obteniéndose las indoloquinolinonas **4a-h** con altos rendimientos. Se evaluaron los alcances del sistema catalítico analizando el efecto de diversos grupos funcionales, así como la protección de los grupos NH. Se obtuvieron las indoloquinolinonas **4a-h** en cortos tiempos de reacción, en presencia de grupos tanto donadores como aceptores y con rendimientos de muy buenos a excelentes. Esta metodología representa una estrategia apropiada para la síntesis de estos núcleos bajo condiciones de reacción simples y mediante la preparación de los sustratos por métodos sencillos.



Referencias

1. Miki, Y.; Kuromatsu, M.; Miyatake, H.; Hamamoto, H. *Tet. Lett.* **2007**, *48*, 9093.
2. a) Putey, A.; Popowycz, F.; Do, Q-T.; Bernard, P.; Talapatra, S.; Kozielski, F.; Galmarini, C.; Joseph, B. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 5916. b) Parrino, B.; Carbone, A.; Muscarella, M.; Spanò, V.; Montalbano, A.; Barraja, P.; Salvador, A.; Vedaldi, D.; Cirrincione, G.; Diana, P. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 9495.
3. a) Engle, K. M.; Mei, T.-S.; Wasa, M.; Yu, J.-Q. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 788. b) Rasouli, M. A.; Mahdavi, M.; Firoozpour, L.; Shafiee, A.; Foroumadi, A. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 3931.
4. a) Li, B.; Dixneuf, P. H. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 5744. b) Xu, X.; Liu, J.; Lu, L.; Wang, F.; Yin, B. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7796.
5. a) Yamaguchi, J.; Yamaguchi, A.; Itami, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8960. b) Rossi, R.; Bellina, F.; Lessi, M.; Manzini, C. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 17.
6. Vaillard, V. A.; Rossi, R. A.; Martín, S. E. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4927.

ESTUDIO CONFORMACIONAL COMPARATIVO DE LAS ESTRUCTURAS QUÍMICAS DE CICLOLINOPÉPTIDOS

Stella M. Battista², Ángel Alonso², Alicia Beatriz Pomilio¹

¹ 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; pomilio@ffyb.uba.ar

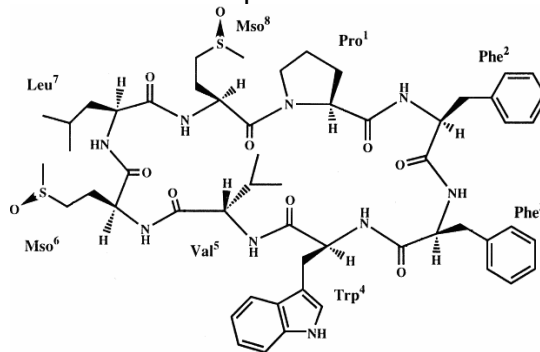
² División Alergia e Inmunología, Hospital de Clínicas “José de San Martín”, Buenos Aires, Argentina.

² Cátedra de Microbiología e Inmunología, Facultad de Medicina, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

Es un desafío el aislamiento, purificación y elucidación de ciclopeptidos. Estos compuestos presentan distintas bioactividades, por lo que podrían usarse como agentes antivirales, antibacterianos, antimaláricos, antifúngicos e inmunosupresores [1,2].

En etapas anteriores se ha realizado en nuestros laboratorios la extracción y separación de una serie de ciclopeptidos presentes en semillas de lino, *Linum usitatissimum* (familia: Linaceae), denominados ciclolinopéptidos. Después de una purificación cuidadosa y controlada en cada etapa, se obtuvieron varios de ellos, en particular octaciclopeptidos y nonaciclopeptidos, todos los cuales fueron debidamente identificados, obteniendo primero las estructuras primarias correspondientes.

En esta oportunidad, se eligieron dos ciclolinopéptidos que fueran representantes de cada grupo mencionado: **Ciclolinopéptido A** (CLA) [nonapéptido cíclico; estructura primaria: *ciclo*(Pro-Pro-Phe-Phe-Leu-Ile-Ile-Leu-Val)] y **Ciclolinopéptido F** (CLF) [(octapéptido cíclico; estructura primaria: *ciclo*(Pro-Phe-Phe-Trp-Val-Met-Leu-Met)]. A modo de ejemplo se muestra la estructura primaria de CLF:



Objetivo

Comparar las conformaciones de los ciclolinopéptidos A y F, aislados de las semillas de lino, para poder explicar su reactividad y bioactividad en base a las estructuras secundarias y terciarias.

Materiales y Métodos

Extracción, separación y purificación de los ciclolinopéptidos. Las semillas de *Linum usitatissimum* fueron extraídas mediante dos métodos. Extracción I: MeOH en

caliente, posterior purificación por cromatografía en columna de resina poliaromática polimérica (tipo poliestireno) Diaion HP-20 o equivalente, con gradiente de agua-MeOH. Extracción II: Acetona a temperatura ambiente toda la noche, concentración al vacío; disolución del residuo en MeOH, hidrólisis con NaOH 10% y evaporación a presión reducida; fracción extraída con acetato de etilo.

Las fracciones eluidas con MeOH 100% fueron purificadas en columnas de silicagel usando gradientes de CHCl₃-MeOH. Las fracciones eluidas con MeOH 10% fueron purificadas por HPLC en fase reserva con columna C₁₈ con MeOH 70-80% y CH₃CN 40-60%, permitiendo así obtener los ciclopeptidos.

Identificación. Se procedió a la identificación de cada uno mediante ¹H- y ¹³C-RMN mono y bidimensionales, EM y degradación química, para obtener las estructuras primarias. Se realizó la determinación de la configuración *L* para cada aminoácido por método de Marfey.

Estudios conformacionales de los ciclopeptidos. Se realizó la optimización de geometrías de cada molécula mediante los métodos AM1 y *ab initio*. Gradiente de convergencia: 0,01 kcal/Å. Los conformeros de menor energía fueron, además, estudiados con DFT (del programa Gaussian). Optimizaciones de geometría: B3LYP. Se usó el conjunto base 6-31G** para todos los átomos. Los mapas de energía potencial (MEPs) y los momentos dipolares se calcularon con el programa Gaussian. Se buscaron motivos estructurales.

Resultados

Se observa que ambos ciclolinopéptidos CLA y CLF presentan conformación *beta*-plegada, como estructura secundaria.

CLA es una molécula anfipática con los grupos aromáticos en una de sus caras; la otra cara es cóncava con residuos alifáticos y un grupo carbonilo en su interior, lo que da la densidad de carga negativa. Solamente Pro¹- Pro² presenta geometría *cis*, mientras que las otras uniones peptídicas son *trans*. Se observa *beta-turn* centrada en Pro¹- Pro² y *gamma-turn* centrada en Ileu⁶.

CLF muestra una cavidad dentro de la cual se encuentra el grupo Trp y en la cara interna no hay residuos alifáticos.

Estos dos ciclolinopéptidos presentan densidad de carga negativa en la cara interna molecular. Cada molécula posee determinada cantidad de entradas, CLA con 4 y CLF con 3 pero la cavidad queda dividida por el indol en una zona totalmente negativa y otra totalmente positiva.

Se determinaron los **calores de formación** (CLA: -390,02 kcal/mol; CLF: -227,17 kcal/mol); las **energías de unión** (CLA: -16.112,45 kcal/mol; CLF: -15.055,84 kcal/mol); los **momentos dipolares** (CLA: 6,44 debyes, con sentido externo, dirección paralela a Phe-Ileu; CLF: 10,84 debyes, con sentido externo, dirección oblicua a Trp-Phe²); y los **turns** (CLA: *beta-turn* centrada en Pro¹-Pro² y *gamma-turn* en Ileu⁶; CLF: *beta-turn* centrada en Phe³ y Trp⁴ y en Met⁶).

Conclusiones

CLA y CLF son moléculas anfipáticas por lo que poseen propiedades antibacterianas [3]. CLA posee actividad inmunosupresora, antimalárica y hepatoprotectora comprobadas. Se ha podido determinar que cuánto menor es el momento dipolar del compuesto, éste presenta mayor toxicidad.

Las principales características de la conformación de los ciclolinopéptidos encontradas en esta investigación fueron un *beta-turn* centrado en Pro¹-Pro², con un enlace peptídico



cis entre estos residuos y un *gamma-turn* centrado en Ile⁶. Se observaron además dos puentes de hidrógeno intramoleculares en las conformaciones de baja energía.

Las conformaciones determinadas permiten explicar la bioactividad de ambos compuestos como se discutirá en la presentación.

Referencias

1. Pomilio A.B., Battista M., Vitale A.A. Naturally occurring cyclopeptides: structures and bioactivity. *Curr Org Chem* 2006; 10 (16): 2075-2121.
2. Pomilio, A.B., Battista, S.M., Vitale, A.A. Quantitative structure-activity relationship (QSAR) studies on bioactive cyclopeptides. Cap. 1. En: *QSPR-QSAR Studies on Desired Properties for Drug Design*. Research Signpost, Kerala; 2010. ISBN: 978-81-308-0404-0. http://issuu.com/researchsignpost/docs/castro_e_book
3. Pomilio A.B., Battista S.M., Vitale A.A. Antimicrobial and immunosuppressive activities of cyclopeptides as targets for medicinal chemistry. En: *Chemometrics Applications and Research: QSAR in Medicinal Chemistry*. Chapter 8, pp. 253-297. Apple Academic Press, worldwide distribution by CRC Press, a Taylor & Francis Group; 2016. ISBN: 978-1-77188-113-5



4-Química Física

(Z)-1-(2-HIDROXI-5-NITROFENIL)-3-(2-METOXIETILAMINO)-4,4,4-TRIFLUORO-2-BUTEN-1-ONA: ESTUDIO ESTRUCTURAL DE UNA NUEVA AMINOENONA

Leonor P. Avendaño Jiménez,^{1,2} Oscar E. Piro,³ Gustavo A. Echeverría,³ Jorge L. Jios⁴ y Sonia E. Ulic^{2,5}.

¹Escuela de Ciencias Químicas e Ingeniería - Universidad Yachay Tech, Hacienda San José s/n y Proyecto Yachay, San Miguel de Urucuquí, Ecuador; ²CEQUINOR, Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, La Plata, Argentina; ³Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP e Instituto IFLP (CONICET, CCT-La Plata), C.C. 67, 1900 La Plata, Argentina; ⁴Unidad Plapimu-Laseisic (CIC-UNLP), Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Camino Centenario e/ 505 y 508, CP1897, Gonnet; Argentina ⁵Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina.
E-mail: lpavendano@gmail.com

Introducción: Las β -aminoenonas ($N-C=C-O$) son sistemas estructurales muy atractivos para estudiar, ya que presentan propiedades físicas y químicas que resultan afines tanto a los grupos carbonilos α,β -insaturados como a las enaminas.

Además, estos compuestos manifiestan una clase de tautometría asimétrica donde las formas β -aminoenona (isómero Z), iminoenol e iminocetona son los tres tautómeros más estables (Fig. 1).

Estos tautómeros pueden presentarse como mezclas en equilibrio cuando están disueltos en solución y su posición de equilibrio depende principalmente del solvente y la temperatura, pero cuando están confinados en la red cristalina solo uno de ellos prevalece en el sólido.

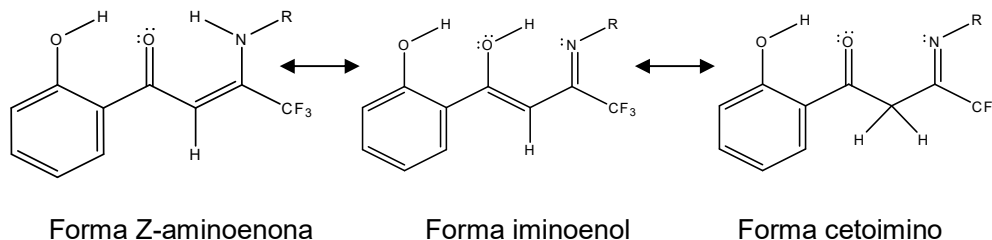


Figura 1

El estudio de los equilibrios requiere de un conocimiento estructural profundo, para lo cual es necesario conocer la energía de cada uno en su conformación más estable. Además, se deben considerar las interacciones no solo con el solvente sino también las intermoleculares. Estos aspectos pueden ser tratados con éxito mediante cálculos computacionales.

El grupo funcional enamina ($N-C=C$) puede actuar como centro nucleofílico, generando un grupo bidentado, ya que posee en ambos extremos un N y un carbono β ($N:-C=C \leftrightarrow N=C-C:$). La preferencia del sitio de protonación de la enamina ha sido recientemente objeto de estudios experimentales y teóricos, ya que su reactividad está directamente relacionada con su basicidad.¹⁻⁴

Resultados: La síntesis se realizó teniendo en cuenta el procedimiento reportado por Sosnovskikh y colaboradores,⁵⁻⁷ a partir de 6-nitro-2-trifluorometil cromona y 2-metoxietilamina. Para el análisis estructural se calculó la conformación más estable de la forma aminoenona (geometría Z) explorando las distintas curvas de energía potencial. Los otros dos tautómeros mostrados en la Fig. 1 resultaron de mayor energía y por lo tanto se descartaron para este estudio. El anillo aromático y la porción aminoenona se encuentran dentro del mismo plano molecular (Fig. 2) a causa de la interacción de puente de hidrogeno doble entre los donores fenol y amino y ambos pares libres del oxígeno carbonílico. La porción metoxietil tiene mayor flexibilidad y la torsión alrededor del enlace C-C del grupo HN-C-C-OCH₃ presenta un mínimo cuando el grupo metoxi es *synclinal* ($\pm 60^\circ$) respecto de la cadena, resultando esta geometría la de menor energía.

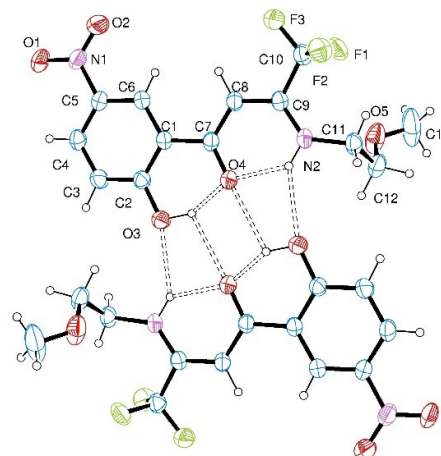


Figura 2

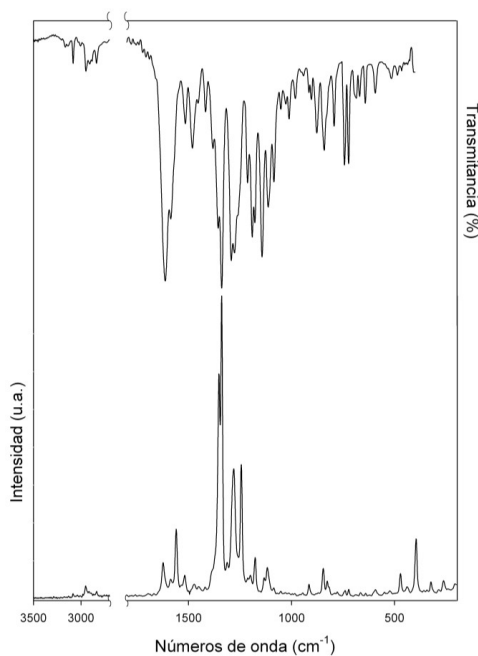


Figura 3

Se analizaron y asignaron los espectros vibracionales (IR y Raman), de ¹H RMN y de masas.

En los espectros vibracionales se observó la deformación en el plano del grupo OH en 1481 cm⁻¹ lo que permite inferir que el mismo está involucrado en puentes de hidrógeno intramoleculares. El estiramiento antisimétrico del CF₃ y simétrico del NO₂, ambos intensos, se observan en 1143 y 1338 cm⁻¹, respectivamente. Por otro lado, las deformaciones dentro y fuera del plano del grupo NH se asignaron a las bandas de mediana intensidad en 1357 y 840 cm⁻¹, respectivamente.

Se midió el espectro UV-Vis en solución de metanol y el hombro en 414 nm fue atribuido a la transición dominante HOMO → LUMO (100%). La misma se origina por excitaciones desde orbitales π de una porción alifática y no enlazantes de ambos átomos de oxígeno y nitrógeno del grupo N-H a orbitales π^* de los grupos C-OH y NO₂ (Figura 4).

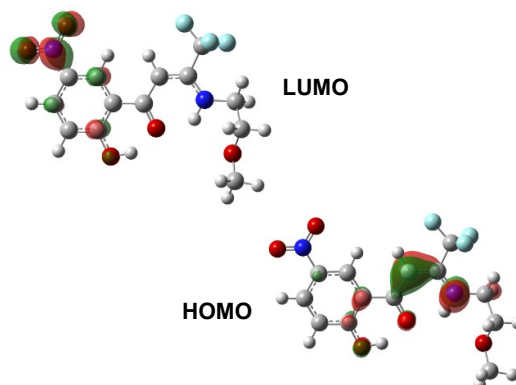
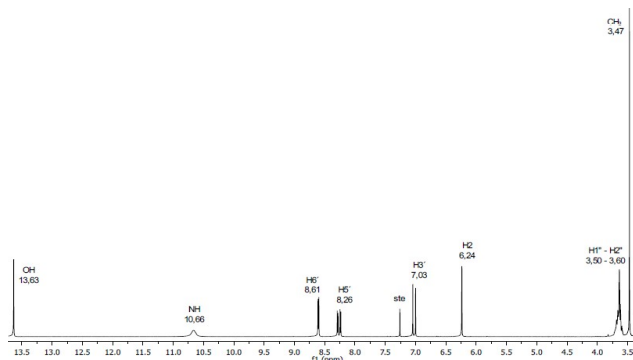


Figura 4



Los valores de desplazamiento químico para los hidrógenos del compuesto son:

^1H (CDCl_3) δ (ppm): 3,47 (s; 3H; CH_3); 3,50 - 3,60 (m; 4H; $\text{H}1''$ - $\text{H}2''$); 6,24 (s; 1H; $\text{H}2$); 7,03 (d; 1H; $\text{J}=9,2$ Hz; $\text{H}3'$); 8,26 (dd; 1H; $\text{J}=9,2$ y 2,7 Hz; $\text{H}4'$); 8,61 (d; 1H; $\text{J}=2,7$ Hz; $\text{H}6'$); 10,66 (s. ancho; 1H; NH); 13,63 (s; 1H; OH).

Figura 5

En el espectro de masas (figura 6) se observa la formación del ion molecular. Los picos más representativos son:

M/z (%) = 334($[\text{M}]^+$, 4), 289(6), 265($[\text{M}-\text{CF}_3]^+$, 6); 166(22), 138(100).

Además, por medio de difracción de rayos X, se determinó la estructura cristalina de esta nueva aminoenona cuyo diagrama Ortep se muestra en la Figura 2. El compuesto pertenece el grupo espacial triclinico P-1 con dos moléculas por celda unidad y con $a = 4,8952(3)$ Å, $b = 11,6434(9)$ Å, $c = 13,2667(10)$ Å, $\alpha = 72,302(7)^\circ$, $\beta=86,106(6)^\circ$, $\gamma=80,829(6)^\circ$. En el dímero las moléculas presentan orientación antiparalela interactuando entre sí mediante puentes de hidrógeno $\text{NH}\cdots\text{O}$ y $\text{OH}\cdots\text{O}$. Los resultados muestran que el tautómero presente en el sólido corresponde a la forma aminoenona.

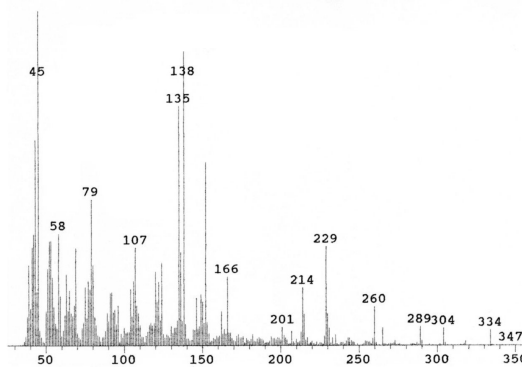


Figura 6

Conclusiones:

- Este compuesto presenta un esqueleto plano, lo que favorece la formación de puentes de hidrógeno, intra e intermoleculares, generando una estructura estable. La participación del OH y del NH en estas interacciones se evidencian por la forma y posición de las bandas de absorción en el espectro IR del sólido, lo cual se comprobó mediante los cálculos teóricos y de difracción de rayos X.
- La banda más intensa en el espectro electrónico corresponde a transiciones mayoritariamente desde el orbital HOMO al LUMO +1, las cuales se deben a excitaciones desde orbitales π de una porción alifática y no enlazantes de ambos átomos de oxígeno y nitrógeno del grupo N-H a orbitales π^* del anillo y de los grupos C-OH, C=O y C-N. El espectro protónico muestra fuertes interacciones de puente de hidrogeno intramolecular, evidenciado por los altos valores de desplazamiento químico para N-H y O-H a 10,66 y 13,63 ppm, respectivamente, indicando que esta interacción es también predominante aun en solución.
- En los espectros de masas, se observó la formación del ion molecular, con la pérdida del grupo CF_3 y C=O principalmente.



Referencias:

1. Greenhill, J. V., *Chem. Soc. Rev.* 1977, 6, 277-294.
2. Gorobets, N. Y., ARKIVOC (Gainesville, F., U. S.), Ed. ARKIVOC: 2009; Vol. 23, p Part XIII.
3. Alberola, *J. Org. Chem.* 1999, 64, 9493-9498.
4. Rulev, A. Y., *J. Fluorine Chem* 2010, 131, 53-58.
5. Sosnovskikh, V. Y., *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2001, 50 (8), 1426-1429
6. Hidalgo, A. *J. Phys. Chem. A.* 2012, 116, 1110-1118
7. Avendaño, L.P. Universidad Nacional de La Plata. 2015.

CINÉTICA Y MECANISMO DE LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE 3,6-DIFENIL-1,2,4,5-TETROXANO EN SOLUCIÓN DE NITROMETANO.

Alexander G. Bordón¹, Andrea N. Pila¹, Mariela I. Profeta¹, Jorge M. Romero¹, y Nelly L. Jorge^{1,*}

¹ Laboratorio de Investigaciones en Tecnología Ambiental, Área de Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad del Nordeste, 3400 Corrientes, Argentina
e-mails: Nelly.jorge@gmail.com

Introducción

La química de los peróxidos orgánicos, lo que implica la síntesis, caracterización, y la transformación de los derivados de peróxido de hidrógeno, tiene usos importantes como explosivos de ignición, iniciadores para la polimerización, actividad antimalárica y acción herbicida [1-4] La reactividad inusual de los peróxidos se atribuye generalmente a la ruptura homolítica del enlace peroxídico. Los diperóxidos cíclicos derivados de aldehído alifático que fueron preparados en este laboratorio son el objeto de numerosos estudios relacionados con su efecto de sustituyente, efecto del solvente y su actividad tóxica. [5-8]

Nuestro estudio teórico inicial del mecanismo de la descomposición de la molécula de tetroxano realizado con el funcional de la densidad BHANDHLYP / 6-311 + G ** postula un mecanismo en etapas para la descomposición térmica. [9]

En este trabajo, hemos investigado la cinética y el mecanismo de la descomposición térmica de diperóxido benzaldehído en solución de nitrometano para tener más información acerca de la estructura y reactividad de dichas moléculas.

Metodología

Métodos cinéticos

Ampollas de vidrio Pyrex (0,4 cm di, 7 cm de largo) llenadas con 0,5 mL de solución de DFT 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 previamente. Se detuvo la reacción por enfriamiento a 0°C.

El DFT remanente y los productos orgánicos de reacción se determinaron por análisis de GC con una columna capilar (30 m de largo, 0,25 mm id, con fase estacionaria de 5 % fenil, 95 % metilpolisiloxano) instalado en un cromatógrafo de gases Agilent 7890A con nitrógeno como gas portador y un detector de ionización de llama.

Resultados y discusión

El estudio de la descomposición térmica del DFT en solución de nitrometano 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 DFT. (Tabla 1).

Tabla 1. Constante de velocidad de la descomposición térmica del DFT.

Temp	[DFT] x 10 ³	k x 10 ⁴
°C	mol L ⁻¹	s ⁻¹
130	1,00	1,00

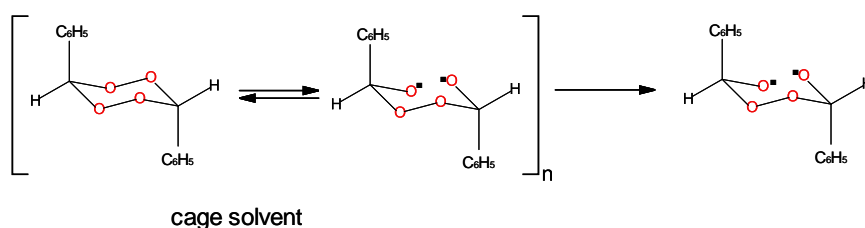
140	1,00	2,20
150	1,00	5,80
166	1,00	14,20

El efecto de la temperatura puede ser representada por la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = (23,72 \pm 1) - (13255,0 \pm 1)/T$$

La gráfica de Arrhenius $\ln k_{EXP}$ vs $1/T$ es lineal ($r = 0,991$) en el rango de temperatura de estudio lo que sugiere que los parámetros de activación calculados para la reacción de descomposición térmica del DFT pertenecen a un solo proceso, que podría ser la ruptura del enlace O-O. (Ecuación 1)

Además, el valor de la energía de activación correspondiente a la ecuación precedente, $E_a = 26,2 \pm 1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ es similar a los informados para las descomposiciones unimoleculares homolíticas en solución de varios tetroxanos [5-8] (Tabla 2); confirmando que la etapa determinante de la reacción es la rotura del enlace peroxidico, para dar un intermedio birradical. (ecuación 1).



Ecuación 1. Ruptura del enlace (O-O).

Los valores de $\Delta G^{0\#}$ son similares en todos los disolventes estudiados, esto indica que hay una interacción entre el disolvente y el soluto en la formación de birradical y también hay una compensación entre la entalpía y la entropía. (Tabla 2)

La escisión del enlace O-O podría ser asistido por el disolvente, lo que reduciría el número de grados de libertad y se manifiesta por una disminución de la entropía ($-14,0 \pm 1,1 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Tabla 2. Valores de los parámetros de la termólisis del DFT

Solvente	$\Delta H^{0\#}$	$\Delta S^{0\#}$	E_a	$\Delta G^{0\#}$
	Kcal mol ⁻¹	Cal mol ⁻¹ K ⁻¹	Kcal mol ⁻¹	Kcal mol ⁻¹
Benceno	32,8±0,4	-5,2±1,2	32,4±0,4	34,9±0,4
Tolueno	30,8±0,6	-7,9±1,5	31,6±0,6	34,1±0,6
Tetrahidrofurano	27,2±0,4	-11,8±0,5	28,1±0,4	32,5±0,4
Nitrometano	25,4±1,0	-14,0±1,1	26,2±1,0	31,3±1,0
Metanol	24,8±0,8	-16,5±1,8	25,4±0,8	31,7±0,8
Metilcellosolve	20,2±1,0	-25,3±1,4	21,0±1,0	30,8±1,0

Conclusiones

De acuerdo a los valores de los parámetros de activación obtenidos uno puede proponer que el mecanismo de reacción de termólisis del DFT es un mecanismo en etapas que se inicia con la ruptura del enlace OO y continúa con la ruptura de los enlaces C-O, dando como productos principales benzaldehído y oxígeno molecular. El ácido benzoico formado se debe a la oxidación del benzaldehído por el oxígeno molecular.



Referencias

- [1] Jones, CW Applications of Hydrogen Peroxides and Derivatives, Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1999.
- [2] Ando W Organic Peroxides, Ed. Wiley: New York, 1992.
- [3] Vennerstrom JL; Ager, AL; Andersen, SL; Grace, JM; Wongpanich, V; Angerhofer, CK; Hu, J-K; Wesche, DL Assessment of the antimalarial potential of tetraoxane *Am. J. Trop. Med. Hyg*, 2000, 62(5), 573-578.
- [4] Campos Cusati R. Síntese e fitotoxicidade de 1,2,4,5-tetraoxanos e análise estrutural de 1,2,4-trioxolano. Tesis. Minas Gerais – Brasil. 2015.
- [5] Pila, AN; Profeta, MI; Romero, JM; Jorge, NL; Castro, EA Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition Reaction of 3,6-diphenyl-1,2,3,5-tetroxane in Solution. *International Journal of Chemical Modeling*. 2012, 4 (4), 5-10.
- [6] Reguera, MB; Frette, SG; Romero, JM; Jorge, NL; Castro, EA Synthesis and Thermal Decomposition Reaction of 3,6-Dibutanoic-1,2,4,5-Tetroxane in Solution. *The Betham Science Newsletter ,BenSci*, 2012, 4(1), 1-4.
- [7] Cazut, SAI; Ramírez Maisuls, EH; Delfino, MR; Romero, JM; Jorge, NL; Castro? EA Thermal Decomposition of Formaldehyde Diperoxide in Aqueous Solution *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, 79(10), 2187–2190.
- [8] Leiva, LCA; Jorge, NL; Romero, JM; Cafferata, LFR; Gómez Vara, ME; Castro, EA Decomposition of the acetone cyclic diperoxide in octanol solution. *The Journal of the Argentine Chemical Society*, 2009, 96 (1-2), 110-122.
- [9] Jorge, NL; Romero, JM; Grand, AA; Hernandez-Laguna, A Gas-phase thermolysis reaction of formaldehyde diperoxide. Kinetic study and theoretical mechanisms. *Chemical Physics*, 2012, 39, 37–45.

SECCIÓN 4): QUÍMICA-FÍSICA

**RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA EN ASFALTENOS
PROVENIENTES DE CRUDOS VENEZOLANOS Y SUS RESIDUOS DE VACÍOS**

*Maury S. Hernández**, *Pedro J. Silva*
[*sabrinahernandezn@gmail.com](mailto:sabrinahernandezn@gmail.com)

Laboratorio de Física de la Materia Condensada, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Carretera Panamericana Km. 11, Centro de Física, Caracas 1020-A, Venezuela.

RESUMEN: Se usa la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) para evaluar la dependencia con la temperatura de los procesos de agregación en asfaltenos de crudos pesados, extrapesados y sus residuos de vacío provenientes de la Faja Petrolífera del Orinoco en Venezuela. Los espectros de RPE de las muestras estudiadas muestran una señal central intensa correspondiente a radicales libres (RLs) y un multiplete de señales asociado a la presencia de V^{4+} en estado porfirínico. A partir de los análisis de la inversa del área normalizada en función de la temperatura para los RLs y el pico más intenso del multiplete de vanadio, se obtienen un conjunto de temperaturas relacionadas con la transición de las regiones de movimientos rápido- lento de los iones vanadio, la temperatura de generación-recombinación de RL y la temperatura de craqueo en todas las muestras. Por otro lado, aplicando la ley de Curie-Weiss se obtienen las temperaturas de transición orden-desorden y su correlación con el grado API de las muestras.

INTRODUCCIÓN

Entre los objetivos más deseados de los investigadores en crudos de petróleo está la comprensión de los mecanismos de interacción entre los diferentes componentes del crudo. Una interpretación clara de estos mecanismos sería un factor muy importante para conocer los procesos de agregación de asfaltenos. Los asfaltenos son definidos como los constituyentes más pesados del petróleo insolubles en alcanos e impactan todos los aspectos de la producción y utilización de los mismos. La estructura de los asfaltenos se caracteriza por la presencia de cadenas alifáticas con diferentes longitudes, RLs e iones vanadilo. A pesar de los avances en las técnicas analíticas, la RPE aún se aplica en estudios de propiedades paramagnéticas de aceites crudos y sus fracciones, principalmente asfaltenos [1], residuos de vacío [2], así como, en la determinación de la naturaleza de complejos metálicos en este tipo de compuestos [3]. En este trabajo se estudia la dependencia de la intensidad de la línea RPE a partir de RLs y señales de vanadio (VO^{+2}) de asfaltenos de diferentes crudos pesados venezolanos y residuos de vacío de algunos de ellos. Las temperaturas obtenidas a partir de estos análisis se podrían usar para caracterizar los asfaltenos, generando información sobre una posible transición magnética orden-desorden a temperaturas muy bajas en RLs y especies de

vanadio, y la correlación entre las propiedades magnéticas y las características intrínsecas de los crudos y residuos de vacío.

RESULTADOS

En la Figura 1 se presenta el espectro RPE para asfaltenos ASCM a temperatura ambiente. El espectro es típico para crudos en el que se observa una señal muy intensa y simétrica alrededor de $g = 2.0052 \pm 0.0005$, atribuida a los RLs. Esta es una señal promediada que incluye todas las contribuciones de radicales libres en la muestra y un conjunto menos intenso de señales correspondientes a V^{+4} en concordancia con un espín nuclear $I = 7/2$ para ^{51}V (en el recuadro de la Figura 1 se muestra una extensión del octeto de líneas).

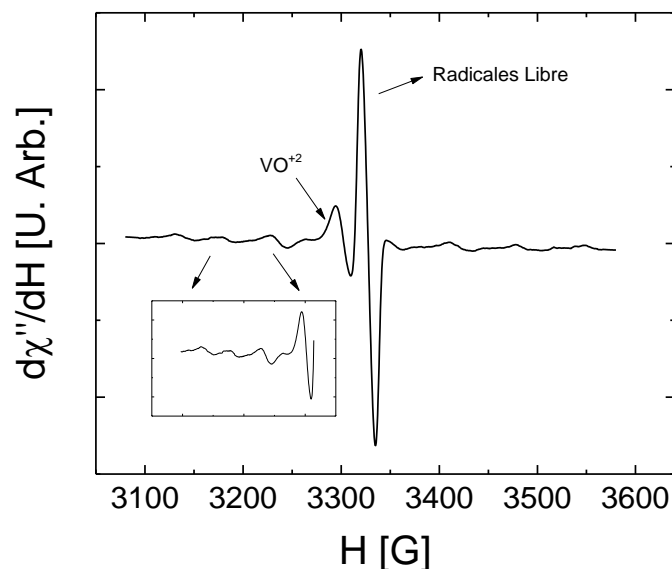


Figura 1. Espectro RPE para asfaltenos ASCM a temperatura ambiente.

En la Figura 2 se muestra el gráfico obtenido para $1/A_N$ vs T para asfaltenos ASCM tienen cambios adicionales en la pendiente a diferentes temperaturas. El aumento en la concentración de radicales libres ocurre hasta una temperatura $Tv1$ (temperatura de valle 1) donde la recombinación de RLs comienza a disminuir su concentración. Este fenómeno tiene lugar hasta una temperatura de cúspide $Tc2$ en la que pueden ocurrir pérdidas de masa o cambios estructurales. Las temperaturas $Tc2$ y $Tv1$ (540 y 480 K, respectivamente) obtenidas para asfaltenos ASCM (Figura 2) son más altas que las obtenidas para asfaltenos de su residuo de vacío ARVM (Tabla 1, 510 y 450 K, respectivamente).

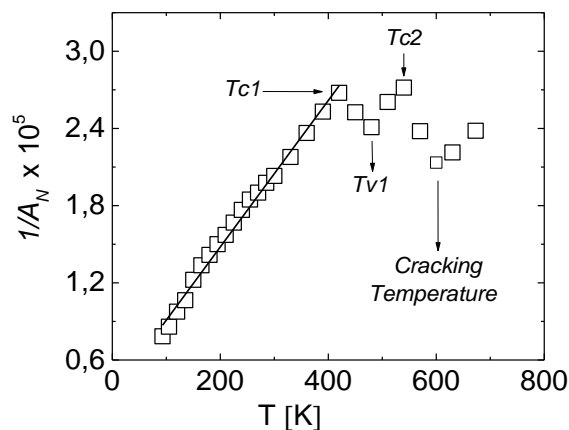


Figura 2. Recíproco del área normalizada para RLs vs. temperatura

En la Tabla 1 se muestran las temperaturas obtenidas ajustando la inversa del área normalizada para los RLs en todas las muestras estudiadas. Del mejor ajuste, se obtiene una temperatura similar a la de Curie-Weiss (T_{CW1}), que se puede denominar temperatura orden-desorden, lo que indica un posible ordenamiento antiferromagnético débil de los momentos magnéticos a bajas temperaturas. Estas temperaturas orden-desorden son más bajas para los RLs en los asfaltenos de residuos de vacío que las de sus contrapartes de crudos pesados y extrapesados, de acuerdo con el aumento de la concentración de espín en los primeros.

Tabla 1. Temperaturas obtenidas ajustando el inverso del área normalizada para radicales libres

Asfaltenos	T_{c1} (K)	T_{v1} (K)	T_{c2} (K)	Temperatura de Craqueo (K)	T_{CW1} (K)
ASCC	510	----	----	630	-85
ARVC	510	----	----	----	-12
ASCM	420	480	540	600	-60
ARVM	420	450	510	600	-200
ASCH	450	----	----	----	-83
ARVH	440	530	560	650	-128



CONCLUSIONES

La inversa del área normalizada de la curva de absorción muestra cuatro temperaturas, T_{c1} asociada a la generación de RLs, T_{v1} asociada con la recombinación de RLs, T_{c2} relacionada con posibles pérdidas de masa; y la temperatura de craqueo asociada a los procesos de craqueo de asfaltenos. Las temperaturas T_{c1} para RLs están en concordancia con aquellas temperaturas para residuos de vacío de crudos pesados que indican estabilidad térmica del sistema. Las temperaturas tipo Curie-Weiss obtenidas para RLs indican un orden antiferromagnético a bajas temperaturas para todas las muestras estudiadas por RPE. Estos resultados se pueden utilizar como una sonda para los cambios estructurales y conformacionales en asfaltenos, y como un método para determinar la gravedad API en los crudos pesados.

REFERENCIAS

-
- [1] Hernández, M.; Coll, D.; Silva, P. *Energy & Fuels* 2019.
- [2] Dickson, F.; Petrakis, L. *Analytical Chemistry* 1974, 46(8), 1129–1130.
- [3] Díaz, M.; Aldana, M.; Costanzo, V.; Silva, P.; Perez, A. *Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy* 2000, 25 (5), 447-453.

Estudio termodinámico de la solubilidad de etilparabeno en mezclas cosolventes acetoniitrilo + agua a diferentes temperaturas.

Claudia Patricia Ortiz¹, Diego Ivan Caviedes Rubio², Daniel Ricardo Delgado^{2*}

¹Fundación Escuela Tecnológica de Neiva Grupo de Investigaciones en Seguridad y Salud en el Trabajo – FET.

²Universidad Cooperativa de Colombia, Grupo de Investigaciones GRIAUC, Calle 11 No. 1 - 51, Neiva-Huila, Colombia.

RESUMEN

Se reporta el análisis termodinámico de la solubilidad del etilparabeno (1) en mezclas cosolventes acetoniitrilo (1) + agua (2) a nueve temperaturas, 10 mezclas cosolventes y los dos solventes puros agua y acetoniitrilo. A partir de los datos de solubilidad experimental, se calcularon las funciones termodinámicas de solución, mediante las ecuaciones de van't Hoff y Gibbs, siguiendo el enfoque propuesto por Krug et al. Así, la solubilidad del etilparabeno es termodependiente alcanzado su valor mínimo en agua pura a 278.15 K y la máxima en la mezcla cosolvente $w_1=0.90$ a 318.18 K. La entalpía de solución es positiva en todos los casos indicando un proceso endotérmico.

Introducción

El Etilparabeno (EtP) (Fig. 1), (ethyl 4-hydroxybenzoate, $C_9H_{10}O_3$), es un agente conservante y antimicrobiano de amplio espectro, utilizado ampliamente en cosméticos, alimentos, productos farmacéuticos y de uso personal, debido a su alta efectividad en un rango amplio de pH [1]. Gracias a su extenso uso, el EtP se ha transformado en un problema medioambiental relativamente serio, siendo uno de los contaminantes emergentes que tiene mayor presencia en aguas residuales, subterráneas y cuerpos de agua como lagos, lo que eventualmente podría poner en alto riesgo a los ecosistemas acuáticos [2]. De otro lado los parabenos son disruptores endocrinos y debido a su potencial estrogenicidad algunos autores lo relacionan con algunos casos de cáncer de mama [1], haciendo de esta familia de agentes preservantes, uno de los contaminantes emergentes más peligrosos por su toxicidad para microorganismos acuáticos benéficos y además, implicando el respectivo riesgo que representan para la salud humana.

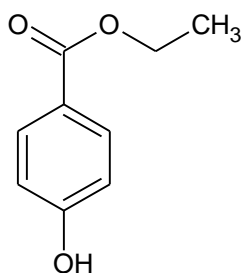


Figura 1. Estructura molecular del etilparabeno

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se reporta solubilidad de del EtP (3) en mezclas cosolventes MeCN (1) + W (2) a nueve temperaturas (desde 278,15 hasta 318,15, variando en 5 grados) y 10 mezclas cosolventes ($0,00 \leq w_1 \leq 0.30$ y $0.80 \leq w_1 \leq 1.00$ variando en 0.05 en fracción másica) y los dos solventes puros agua y MeCN.

Así, la solubilidad del EtP incrementa con el incremento de la temperatura, indicando un proceso endotérmico. A partir de las isoterma de solubilidad (Fig. 2) se puede observar que a medida que la polaridad del medio disminuye por la adición de MeCN ($\delta_1=24.3$ MPa^{1/2} [3]) al agua ($\delta_1=47.9$ MPa^{1/2} [3]) la solubilidad de EtP incrementa, este resultado, demuestra el efecto cosolvente positivo del MeCN en la solubilidad del EtP. Esto es debido posiblemente, a que al aumentar la concentración MeCN en la mezcla cosolvente, se disminuyen las interacciones cohesivas del agua [4], reduciendo el efecto "squeezing out". En mezclas cosolventes entre 0.30 y 0.80, se presenta separación de fases líquidas inmiscibles, las cuales son más evidentes a medida que incrementa la temperatura. Este fenómeno ha sido reportado por Paruta et al [5] para algunos fármacos entre los que se encuentran algunos parabenos, de otro lado Peña et al, también reportaron este fenómeno para ácido salicílico y benzocaína [6].

A partir de la mezcla cosolvente $w_1=0.80$, la solubilidad del EtP incrementa hasta $w_1=0.90$ en donde se alcanza el máximo de solubilidad y a partir de esta mezcla hasta el MeCN puro la solubilidad disminuye en todas las isoterma. Este comportamiento es consistente con la teoría Scatchard-Hildebrand de soluciones regulares [7], así, el EtP cuya polaridad es 26.2 MPa^{1/2} [8] alcanza su máxima solubilidad en la mezcla cosolvente con polaridad de 28.99 MPa^{1/2} la cual es similar a la del soluto.

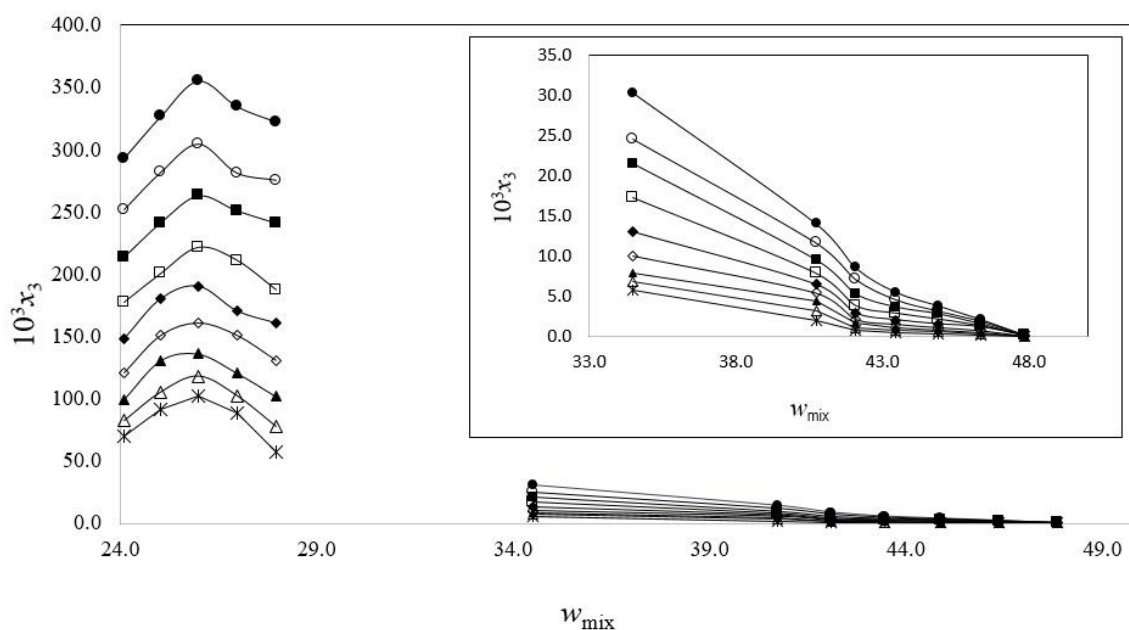


Figura 2. Solubilidad del etilparabeno (3) expresada en fracción molar ($\cdot 10^3$) en mezclas cosolventes acetonitrilo (1) + agua (2) en función de la polaridad a diferentes temperaturas

Conclusiones

La solubilidad del EtP en mezclas cosolventes MeCN+W, es un proceso endotérmico, que depende de la polaridad del solvente alcanzado su máxima solubilidad en la mezcla cosolvente con 0.90 en fracción másica de MeCN, validando lo expuesto por la teoría Scatchard-Hildebrand de soluciones regulares. De otro lado, este sistema presenta una separación de fases en mezclas intermedias, información que puede ser útil en diseño de medicamentos, análisis químico o procesos de recuperación medioambientales.



En cuanto a las funciones termodinámicas, el proceso global presenta una mayor influencia por parte de la entalpía de solución, sin embargo, de acuerdo a las funciones mezcla, la entropía de mezcla juega un papel relevante en la solubilidad de EtP en mezclas ricas en MeCN.

Finalmente, en cuanto al análisis de compensación entálpica-entrópica, el sistema presenta una tendencia no lineal, en donde la entalpía conduce en el proceso en las mezclas más polares y en la fase más rica en MeCN.

Referencias

- [1] J.F. Gomes, A. Lopes, M. Gmureka, R.M. Quinta-Ferreira, R.C. Martins, Study of the influence of the matrix characteristics over the photocatalytic ozonation of parabens using Ag-TiO₂, *Sci. Total Environ.* 646 (2019), 1468-1477.
- [2] T. Benijts, W. Lambert, A. Leenheer, Analysis of multiple endocrine disruptors in environmental waters via wide-spectrum solid-phase extraction and dual-polarity ionization LC-Ion Trap-MS/MS, *Anal. Chem.*, 76 (2004), 704-711.
- [3] F. Allan, M. Barton, Solubility parameter, *Chemical Reviews*, 75 (1975) 731-753
- [4] S.H. Yalkowsky. Solubility and Solubilization in Aqueous Media. American Chemical Society and Oxford University Press, New York (1999).
- [5] A.N. Paruta, Solubility of the Parabens in Dioxane-Water Mixtures, *J. Pharm. Sci.*, 58 (1969), pp. 204-206.
- [6] M.A. Peña, P. Bustamante, B. Escalera, A. Reíllo, J.M. Bosque-Sendra, Solubility and phase separation of benzocaine and salicylic acid in 1,4-dioxane-water mixtures at several temperatures, *J Pharm Biomed Anal*, 36 (2004) 571-578.
- [7] J.H. Hildebrand, The Term "Regular Solution." *Nature*, 168 (1951) 868-868.
- [8] Z.J. Cárdenas, D.M. Jiménez, D.R. Delgado, O.A. Almanza, A. Jouyban, F. Martínez, W.E. Acree Jr, Solubility and preferential solvation of some n-alkyl-parabens in methanol + water mixtures at 298.15 K, *J Chem Thermodyn.*, 108 (2017) 26-37.

Solubilidad de la sulfadiazina en mezclas de (acetonitrilo + agua): medición, correlación, termodinámica y solvatación preferencial.

Claudia Patricia Ortiz¹, Diego Ivan Caviedes Rubio², Daniel Ricardo Delgado^{1*}

¹Fundación Escuela Tecnológica de Neiva Grupo de Investigaciones en Seguridad y Salud en el Trabajo – FET.

²Universidad Cooperativa de Colombia, Grupo de Investigaciones GRIAUC, Calle 11 No. 1 - 51, Neiva-Huila, Colombia.

RESUMEN

Se presenta la solubilidad en equilibrio a temperaturas de (293.15 a 313.15) K, termodinámica de disolución y solvatación preferencial de sulfadiazina (SD) en mezclas de {acetonitrilo (MeCN) (1) + agua (2)}. La solubilidad aumenta con el incremento de la temperatura y de la proporción de ACN. Varía desde $4,81 \times 10^{-6}$ en agua pura a $6,02 \times 10^{-4}$ en MeCN pura a 398,15 K. Mediante el uso de las integrales inversas de Kirkwood-Buff (IICB) se calcularon los parámetros de solvatación preferencial. La SD se solvata preferentemente con agua en mezclas ricas en agua ($0,00 < x_1 < 0,26$), pero se solvata preferentemente con MeCN en el intervalo ($0,26 < x_1 < 0,65$). En mezclas ricas de MeCN el comportamiento no está bien definido.

Introducción

La cosolvenia como técnica para mejorar la solubilidad de fármacos se ha empleado ampliamente en las ciencias farmacéuticas. No obstante, recientemente se comenzó a abordar los mecanismos involucrados en la modificación de la solubilidad del fármaco desde un profundo punto de vista termodinámico, que incluye la evaluación de la solvatación preferencial del soluto por parte de los componentes de la mezcla de solventes [1,2]. Además, el comportamiento experimental de los fármacos en sistemas de co-solvente acuoso se evalúa con frecuencia en función de la composición de las mezclas y la temperatura para la purificación de las materias primas, estudios de preformulación y también la comprensión de los mecanismos moleculares involucrados en la estabilización física y química de los productos farmacéuticos[3, 4].

La sulfadiazina (SD, Fig. 1) es un fármaco ampliamente empleado con amplio espectro contra la mayoría de organismos grampositivos y gramnegativos actuando como bacteriostático [5,6].

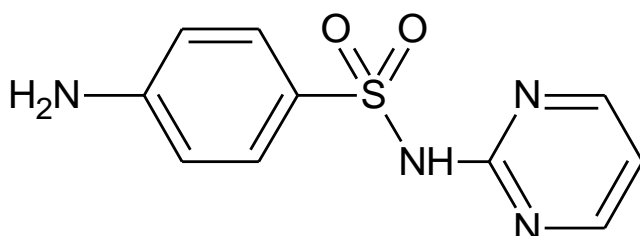


Figura 1. Estructura molecular de la sulfadiazina

Resultados y Discusión

Solubilidad

La Figura 1 informa la solubilidad experimental de la SD expresada en la fracción molar (293.15 a 313.15) K. Como se observa, x_3 aumenta con el incremento de la temperatura y la proporción de MeCN. La solubilidad en fracción molar aumentó aproximadamente 125 veces al pasar de agua pura (2) a MeCN puro (1) a 298.15 K.

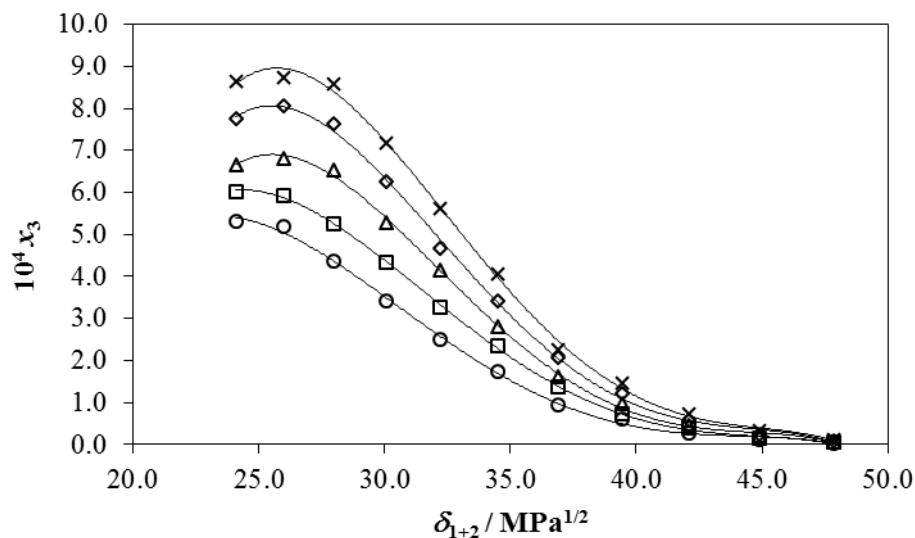


Figura 2. Solubilidad de la SD (3) expresada en fracción molar ($\cdot 10^4$) en mezclas cosolventes acetonitrilo (1) + agua (2) en función de la polaridad a diferentes temperaturas

Solvatación Preferencial

La Figura 3 muestra que los valores de $\delta x_{1,3}$ varían no linealmente con la proporción de MeCN (1) en todas las mezclas. La adición de MeCN (1) conduce a valores negativos para el $\delta x_{1,3}$ de SD (3) del agua pura a la mezcla $x_1 = 0.25$. Así, el valor máximo negativo de $\delta x_{1,3}$ se obtiene en la mezcla $x_1 = 0.15$ (-9.73×10^{-2}).

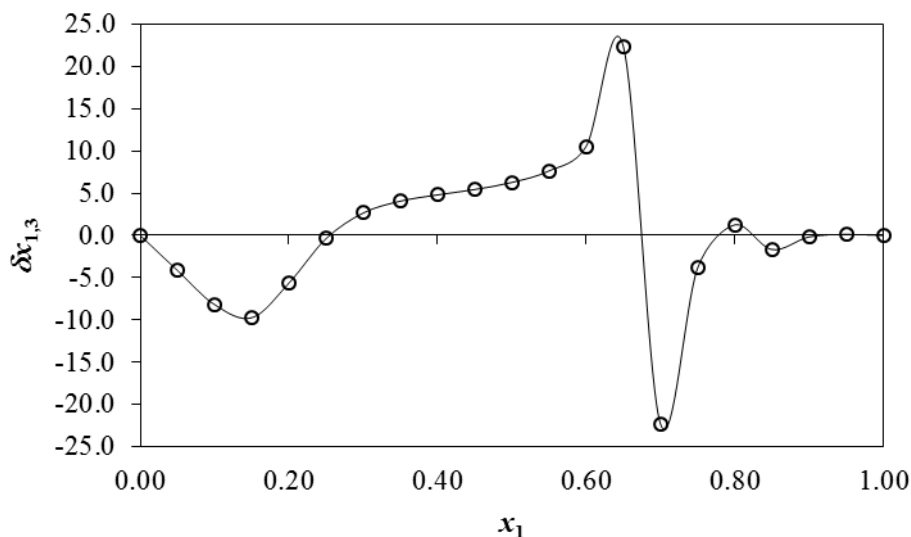


Fig. 3. valores de $\delta x_{1,3}$ para la sulfadiazina (3) en {acetonitrilo (1) + agua (2)} mezclas a 298.15 K.

En mezclas con la composición $0,30 \leq x_1 \leq 0,65$, los valores de $\delta x_{1,3}$ son positivos, lo que indica una solvatación preferencial de SD (3) por el MeCN (1). La acción cosolvente para aumentar la solubilidad de la SD podría estar asociada a la ruptura de la estructura ordenada del agua alrededor de los grupos no polares de la SD, lo que aumenta la solvatación de este fármaco. El valor máximo positivo de $\delta x_{1,3}$ se observa solo en $x_1=0.65$ (0.2237). Más allá de $w_1 = 0,65$, el comportamiento de solvatación preferencial de la SD es errático como consecuencia del alto valor de positivo de la energía de Gibbs exceso de la mezcla de MeCN y agua. De esta manera, no está claro cómo los componentes de las mezclas solvatan preferentemente la SD. Se han publicado resultados similares en la literatura para SD y otros fármacos, en particular con mezclas acuosas de 1,4-dioxano [8,9].

Conclusiones

En conclusión, se proporcionaron nuevos valores de solubilidad y expresiones correlacionadas de SD (3) en mezclas {MeCN (1) + agua (2)}. La solubilidad de la SD aumenta con la temperatura y el aumento en la proporción de MeCN en las mezclas alcanzando valores máximos en $w_1 = 0.90$. Los cálculos de IIKB demostraron que la SD está solvatada preferentemente por agua en mezclas ricas en agua, pero solvatada preferencialmente por MeCN en mezclas con proporciones similares de ambos solventes. Como es bien sabido, los valores de solubilidad en equilibrio y los tratamientos fisicoquímicos relacionados son muy útiles para comprender las interacciones moleculares involucradas en los procesos de disolución de fármacos en mezclas acuosas. Además, la solubilidad también se utiliza como criterio de afinidad como los coeficientes de reparto [10].

Referencias

- [1] Marcus Y. Preferential solvation of drugs in binary solvent mixtures. *Pharm Anal Acta* 2017;8:1000537.
- [2] Marcus Y. On the preferential solvation of drugs and PAHs in binary solvent mixtures. *J Mol Liq.* 2008;140:61-67.
- [3] Jouyban A. Handbook of solubility data for pharmaceuticals. Boca Raton, FL: CRC Press; 2010.
- [4] Martínez F, Jouyban A, Acree WE Jr. Pharmaceuticals solubility is still nowadays widely studied everywhere (Editorial). *Pharm Sci. (Tabriz)* 2017;23:1-2.
- [5] Budavari S, O'Neil MJ, Smith A, Heckelman PE, Obenchain Jr JR, Gallipeau JAR, D'Arecea MA. The Merck index, an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals, 13th ed. Whitehouse Station (NJ): Merck & Co., Inc.; 2001.
- [6] Gelone S, O'Donnell JA. Anti-infectives. In: Gennaro AR (editor). *Remington: The Science and Practice of Pharmacy*, 21st ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins; 2005.
- [7] Jiménez DM, Cárdenas ZJ, Delgado DR, Peña MÁ, Martínez F. Solubility temperature dependence and preferential solvation of sulfadiazine in 1,4-dioxane + water co-solvent mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 2015;397:26-36.
- [8] Jiménez DM, Cárdenas ZJ, Delgado DR, Jouyban A, Martínez F. Solubility and solution thermodynamics of meloxicam in 1,4-dioxane and water mixtures. *Ind Eng Chem Res.* 2014;53:16550-16558.
- [9] Martínez F, Gómez A. Thermodynamics of partitioning of some sulfonamides in 1-octanol/buffer and liposome systems. *J Phys Org Chem.* 2002;15:874-880.

CAPACIDAD DE LOS MODELOS PREDICTIVOS DE VISCOSIDAD DE MEZCLAS

Adriana Elena Sarkozy¹, Carmen Raquel Barrero¹, Jorge Álvarez Juliá², Carlos Miguel Marschoff³ y María del Carmen Grande¹

¹Departamento de Química, ²Departamento de Matemática, ³Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.
Avenida Paseo Colón 850, 1063, Buenos Aires, Argentina. E-mail: mgrande@fi.uba.ar

Introducción

La viscosidad de los líquidos emerge como una de las variables clave de transporte necesaria en el diseño y desarrollo de procesos. Han aparecido varios intentos en la literatura que tratan del desarrollo de métodos confiables para estimar la viscosidad de líquidos de mezclas binarias y de componentes múltiples. La mayoría de los métodos de estimación de la viscosidad líquida que aparecen en la literatura son esencialmente empíricos o semiempíricos.

Al diseñar los equipos que se emplearán en una planta química, es necesario conocer la viscosidad de las mezclas involucradas para optimizar el rendimiento de la planta. Sin embargo, en muchos casos, tales datos no existen para el sistema en particular a los valores operativos de presión o temperatura y los ingenieros deben confiar en las estimaciones realizadas en base a los datos obtenidos en diferentes condiciones para la mezcla. Para hacer esto se han propuesto varias ecuaciones de ajuste [1-8]. Predecir el comportamiento de la viscosidad en mezclas de disolventes binarios en las que uno de los componentes es el agua sigue siendo difícil de alcanzar por la existencia de valores máximos de viscosidad según la composición en agua.

Teniendo esto en cuenta, a través de este trabajo valoramos la capacidad predictiva de métodos que permitan extrapolar los valores de viscosidad de las mezclas binarias a temperaturas más altas que las empleadas en las determinaciones de laboratorio. Hemos analizado los casos de seis sistemas binarios (agua+x) para los cuales el segundo solvente tiene características diferentes y se dispone de datos confiables a diferentes temperaturas: agua+dioxina [9]; agua+tetrahidrofurano [9]; agua+dimetilsulfóxido [10]; agua+etilendiamina [11]; agua+dimetoxietano [12] y agua+metanol [13].

Método Computacional

Los datos experimentales de los sistemas se ajustaron con las siguientes ecuaciones:

a.- **Grunberg – Nissan** [1]

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1^* + x_2 \ln \eta_2^* + x_1 x_2 G_{12} \quad (1)$$

x es la fracción molar, η^* la viscosidad del líquido puro y G_{12} un parámetro de interacción.

b.- **Katti – Chaudhri** [2]

$$\ln(\eta V) = x_1 \ln(\eta_1^* V_1^*) + x_2 \ln(\eta_2^* V_2^*) + x_1 x_2 \frac{W_{visc}}{RT} \quad (2)$$

V^* es el volumen molar del líquido puro y W_{visc} un parámetro de interacción.

c.- Teja – Rice [3]

$$\ln(\eta\xi) = \ln(\eta_1^* \xi_1^*) + \frac{\omega - \omega_1^*}{\omega_2^* - \omega_1^*} [\ln(\eta_2^* \xi_2^*) - \ln(\eta_1^* \xi_1^*)] \quad (3)$$

$$\xi = V_C^{2/3} T_C^{-1/2} M^{-1/2}$$

$$T_{Cij} V_{Cij} = \psi_{ij} (T_{Ci} V_{Ci} T_{Cj} V_{Cj})^{1/2}$$

V_c y T_c son las constantes críticas, M la masa molar, ω el factor acéntrico y ψ_{ij} un parámetro de ajuste.

d.- Heric – Brewer [4]

$$\ln(\eta V) = x_1 \ln(\eta_1^* V_1^*) + x_2 \ln(\eta_2^* V_2^*) + x_1 x_2 [\alpha_{12} + \alpha_{21} (x_1 - x_2)] \quad (4)$$

α_{12} y α_{21} son parámetros de interacción.

e.- McAllister [5]

$$\ln v = x_1^3 \ln v_1^* + 3x_1^2 x_2 \ln Z_{12} + 3x_1 x_2^2 \ln Z_{21} + x_2^3 \ln v_2^* - \ln(x_1 + x_2 M_2/M_1) + 3x_1^2 x_2 \ln(2/3 + M_2/3M_1) + 3x_1 x_2^2 \ln(1/3 + 2M_2/3M_1) + x_2^3 \ln(M_2/M_1) \quad (5)$$

v_1^* y v_2^* son las viscosidades cinemáticas de los líquidos puros, y v la viscosidad cinemática de la mezcla. Z_{12} y Z_{21} son parámetros de interacción.

f.- Herráez [6]

$$\eta = \eta_1 + (\eta_2 - \eta_1) x_2^{\left(\sum_{i=0,n} b_i x_2^i\right)} \quad (6)$$

donde b_i son parámetros de interacción.

g.- Jouyban – Acree [7]

$$\ln(\eta_T) = x_1 \ln \eta_{1,T}^* + x_2 \ln \eta_{2,T}^* + J_0 \left[\frac{x_1 x_2}{T} \right] + J_1 \left[\frac{x_1 x_2 (x_1 - x_2)}{T} \right] + J_2 \left[\frac{x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2}{T} \right] \quad (7)$$

J_0 , J_1 , y J_2 son parámetros de interacción.

Resultados

Los parámetros de interacción se calcularon para cada ecuación aplicada a cada uno de los sistemas con los datos disponibles. Para cada sistema se evaluaron las ecuaciones de ajuste a través de la función objetivo:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{calc}})^2 / n} \quad (8)$$

donde n es el número de puntos experimentales. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1.

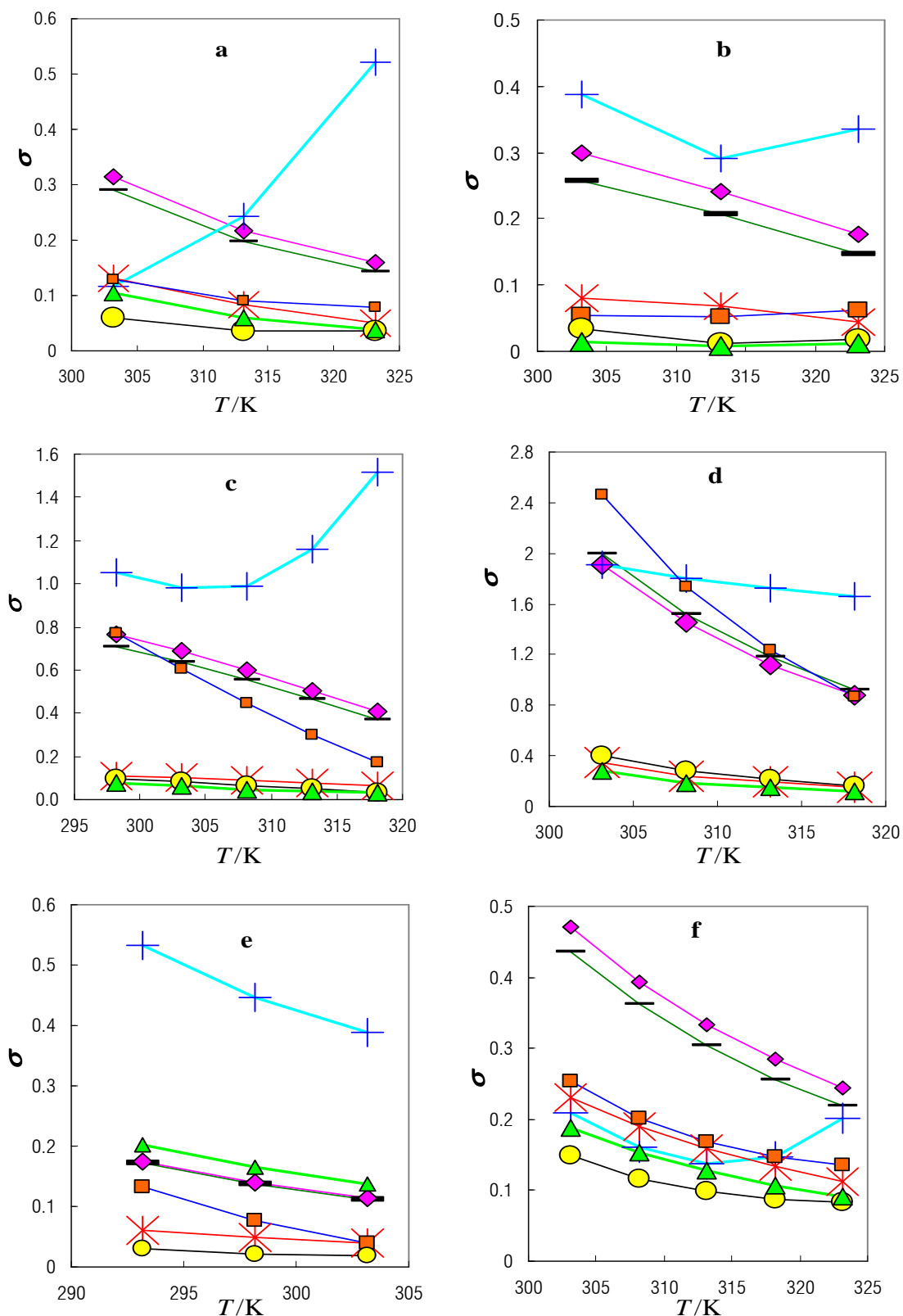


Figura 1. Desviación cuadrática media de cada modelo, σ , respecto a los valores experimentales de viscosidad: (—), Grunberg-Nissan; (◆), Katti-Chaudhri; (+), Teja-Rice; (*), Heric-Brewer; (■), McAllister; (●), Jouyban-Acree; (▲), Herráez, a partir de (a) agua + tetrahydrofurano, (b) agua + dioxina, (c) agua + dimetilsulfóxido, (d) agua + etilendiamina, (e) agua + metanol, (f) agua + dimetoxietano.

Conclusiones

Analizando cada conjunto de valores u observando la gráfica de cada conjunto de resultados de la función objetivo, seleccionamos aquellos que minimizan los valores de esa función objetivo.

A partir de los sistemas acuosos estudiados, se demuestra por el grado de frecuencia en la minimización de la función objetivo, que las ecuaciones que podrían recomendarse para ajustar la viscosidad de este tipo de mezclas, en orden creciente de la capacidad como modelo predictivo, son Teja-Rice, Katti-Chaudhri, Grunberg-Nissan, McAllister, Heric-Brewer, Herráez, Jouyban-Acree.

Referencias

- [1] Grunberg, L.; Nissan, A.H. Mixture Law for Viscosity. *Nature*. **1949**;164:799-800.
- [2] Katti, P.K.; Chaudhri, M.M. Viscosities of Binary Mixtures of Benzyl Acetate with Dioxane, Aniline, and m-Cresol. *J. Chem. Eng. Data*. **1964**;9:442-443.
- [3] Teja, A.S.; Rice, P. A multfluid corresponding states principle for the thermodynamic properties of fluid mixtures. *Chem. Eng. Sci.* **1981**;36:1-6.
- [4] Heric, E.L.; Brewer, J. Viscosity of some binary liquid nonelectrolyte mixtures. *J. Chem. Eng. Data*. **1967**;12:574-583.
- [5] McAllister, R.A. The viscosity of liquid mixtures. *AIChE J.* **1960**;6:427-431.
- [6] Herráez, J.V.; Belda, R.; Diez, O.; Herráez, M. An Equation for the Correlation of Viscosities of Binary Mixtures. *J. Solution Chem.* **2008**;37:233-248.
- [7] Jouyban, A.; Khoubnasabafari, M.; Vaez – Gharamaleki, Z.; Fekari, Z.; Acree Jr.W.E. Calculation of the viscosity of binary liquids at various temperatures using Jouyban – Acree model. *Chem. Phar. Bull.* **2005**;53:519-523.
- [8] Jouyban, A.; Maljaei, S.H.; Soltanpour, S.; Fakhree, M.A.A. Prediction of viscosity of binary solvent mixtures at various temperatures. *J. Molecular Liq.* **2011**;162:50-60.
- [9] Nayak, J.N.; Aralaguppi, M.I.; Vijaya Kumar Naidu, B.; Aminabhavi, T.M. Thermodynamic properties of water + tetrahydrofuran and water + dioxin mixtures at (303.15, 313.15 and 323.15) K. *J. Chem. Eng. Data*. **2004**;49:468-474.
- [10] Grande, M.C.; Álvarez Juliá, J.; García, M.; Marschoff, C.M. On the Density and Viscosity of (Water + Dimethylsulphoxide) Binary Mixtures. *J. Chem. Thermodyn.* **2007**;39:1049-1056.
- [11] Kapadi, U.R.; Hundiwale, D.G.; Patil, N.B.; Lande, M.K. Effect of temperature on molar volumes and viscosities of binary mixtures of ethylenediamine and water. *Fluid Ph. Equilibria*. **2003**;205:267-274.
- [12] Grande, M.C. Ph.D. Thesis: Experimental Determination and Study of Thermodynamic Properties in Liquid Mixtures. University of Buenos Aires, 2013.
- [13] González, B.; Calvar, N.; Gómez, E.; Domínguez, A. Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of methanol or ethanol with water, ethyl acetate, and methyl acetate at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K. *J. Chem. Thermodynamics*. **2007**;39:1578-1588.

ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL SULFURO DE DIALILO MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS

Bryan E. Arango Hoyos y Rosana M. Romano

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.

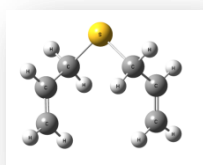
romano@quimica.unlp.edu.ar

El sulfuro de dialilo (DAS) fue detectado y cuantificado como un Compuesto Orgánico Volátil (COV) atmosférico. Su presencia en la atmósfera puede deberse a diferentes fuentes. Se propuso que uno de los principales factores de la emisión de DAS era por algunas plantas [1], particularmente *Allium ursinum* (ajo de hoja ancha) [2], también a partir de lodos de aguas residuales [3] y de procesos industriales [4].

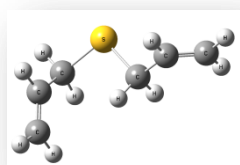
En este trabajo se estudiaron las propiedades conformacionales del sulfuro de dialilo combinando métodos espectroscópicos (espectros FTIR en matrices de gases inertes, en fase gaseosa, en fase líquida y espectros Raman del líquido) con cálculos computacionales empleando la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT).

La espectroscopia de compuestos aislados en matrices de gases inertes consiste en el aislamiento de una especie en un entorno rígido y química inerte. Para ello se emplean altas diluciones del compuesto de interés en un gas noble, por ejemplo Ar, y bajas temperaturas, del orden de 10 K, para garantizar la formación de una red sólida del gas noble, que impida la difusión de las moléculas atrapadas. La ventaja fundamental de esta técnica es que permite el estudio de una molécula aislada libre de interacciones, ya que en general las interacciones con el gas noble pueden despreciarse. Además, las bajas temperaturas y la rigidez del entorno impiden las rotaciones moleculares, lo que se traduce en bandas en los espectros vibracionales mucho más agudas que en el caso de especies en fase gaseosa (que presentan estructura vibrorrotacional) o en fase condensada (en las que dominan las interacciones intermoleculares). Esta característica de los espectros vibracionales de especies aisladas en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas convierte esta técnica en una metodología muy adecuada para el estudio de conformeros, ya que en general los espectros vibracionales de diferentes rotámeros de una molécula son muy similares, con diferencias que quedan solapadas por el ancho de las bandas, pero que se revelan en los espectros de matrices.

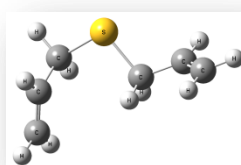
En primer lugar, y para poder interpretar los espectros vibracionales experimentales en términos de la estructura molecular del DAS e indagar la posibilidad de existencia de diferentes conformeros en equilibrio, se realizó un estudio computacional con la aproximación B3LYP/6-31G(d,p). Se realizaron diferentes barridos relajados de energía potencial variando cuatro ángulos de torsión. Se encontraron 11 mínimos de energía, que fueron posteriormente optimizados y caracterizados como tales; se calcularon además los estados de transición entre los mínimos. En la Fig. 1 se presentan los modelos moleculares correspondientes a los 4 conformeros de menor energía.



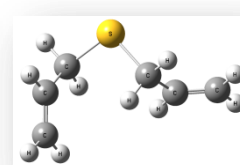
Conformero I



Conformero II



Conformero III



Conformero IV

Figura 1. Modelos moleculares de las cuatro formas más estables del DAS (conformeros I–IV) calculados con la aproximación B3LYP/6-31G(d,p).

La estructura molecular del conformero más estable (I) está de acuerdo con la determinada por difracción de Rayos X a bajas temperaturas [5]. La composición conformacional a temperatura ambiente, según la aproximación utilizada y considerando solo las 4 formas de menor energía, es de 52, 19, 16 y 13 % para los conformeros I a IV, respectivamente.

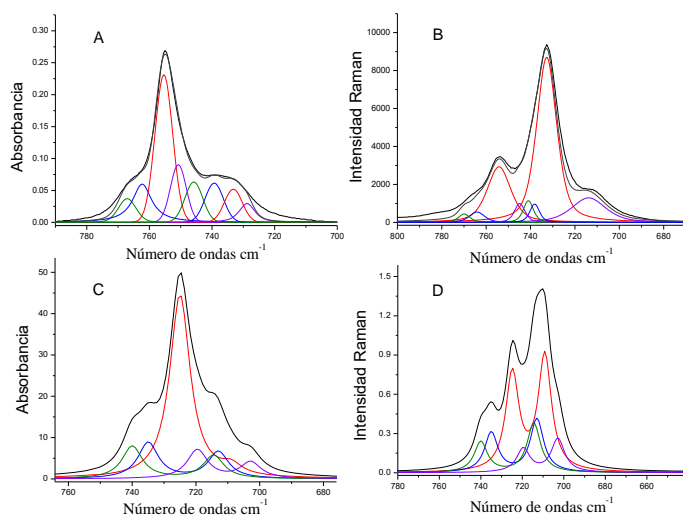


Figura 2. Espectros IR (A) y Raman (B) experimentales en fase líquida y espectros IR (C) y Raman (D) teóricos del sulfuro de dialilo.

Se midieron los espectros FTIR en matriz de Ar en diferentes proporciones (DAS:Ar 1:1000, 1:200), en fase gaseosa, en fase líquida y el espectro Raman del líquido. Se observó que los espectros de matrices medidos en diferentes proporciones con el gas noble fueron idénticos, lo que permitió descartar la formación de especies diméricas. Los espectros experimentales fueron interpretados por comparación con los espectros simulados para cada uno de los conformeros, y con la suma de estos espectros, pesada por la abundancia esperada de cada una de las formas. El análisis de los espectros teóricos reveló que,

en general, los espectros simulados de los 4 conformeros son muy similares, con algunas excepciones. Luego de la deconvolución de los espectros experimentales fue posible concluir que los mismos pueden ser correctamente interpretados teniendo en cuenta la presencia de las 4 formas más estables del DAS. En la Fig. 2 se comparan los espectros experimentales (IR y Raman del DAS en fase líquida) con los espectros simulados para los 4 conformeros más estables, en la región correspondiente al estiramiento antisimétrico C–S–C. Teniendo en cuenta las estructuras presentadas en la Fig. 1, se espera que este modo vibracional sea uno de los más sensibles a la conformación adoptada por la molécula. Como se deduce de la comparación, no sería factible interpretar satisfactoriamente los espectros vibracionales experimentales teniendo en cuenta una única conformación. Al igual que en las regiones graficadas en la Fig. 2, la totalidad de los espectros experimentales presentan un excelente acuerdo con la simulación teórica de los espectros IR y Raman como la suma pesada de los espectros individuales de los conformeros I y IV.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó gracias a una beca doctoral de la ANPCyT asociada al proyecto PICT2014-3266. Fue financiado además por la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP-11/X684), y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET (PIP-0352).

Referencias

- [1] H. Babich, G. Stotzky, *Environ. Res.* 15 (1978) 513–531.
- [2] H. Puxbaum, G. Koenig, *Atmos. Environ.* 31 (1997) 291–294.
- [3] B.A. Rains, M.J. DePrimo, I.L. Groseclose. (1973) p. 74. EPA-670/2-73-098.
- [4] R.H. Snow, *Ann Arbor Sci. Pub.* (1975) pp. 147–174.
- [5] B. Bartwowska, C. Krüger, *Acta Crystallogr.* C53 (1997) 1064–1066.

ADSORCIÓN DE PARACETAMOL SOBRE CARBÓN ACTIVADO Y SÍLICA

Agustín Spaltro y Danila Ruiz

CEDECOR (UNLP-CICBA), CONICET Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 115 y 47, 1900 La Plata, Argentina. E-mail: drui@quimica.unlp.edu.ar

Introducción

La eliminación de contaminantes emergentes se ha convertido en los últimos años, en una de las mayores preocupaciones medioambientales, dado el impacto que estos presentan en la salud de los seres humanos y en los efectos nocivos que generan en la naturaleza¹. Estos contaminantes entran en el ambiente a través de aguas residuales de tipo doméstico e industrial², de los residuos de las plantas de tratamiento³, de los efluentes hospitalarios, etc. Dentro de estos contaminantes, se encuentra el fármaco paracetamol, uno de los medicamentos más utilizados a nivel mundial.

Un estudio llevado a cabo por investigadores del CIMA, perteneciente a la UNLP reveló la presencia de fármacos en descargas de efluentes cloacales (crudos o con tratamiento primario) de zonas urbanas ubicadas sobre el margen sur del estuario del Río de la Plata y de lagunas de la Región Pampeana⁴.

El presente trabajo constituye una etapa de concepto donde el agua natural es emulada con agua desionizada y el pH, fuerza iónica y temperaturas mantenidos dentro de los rangos hallados en aguas naturales de la provincia de Buenos Aires.

Resultados

Para estudiar la adsorción del paracetamol disuelto en agua se utilizaron los siguientes adsorbentes: carbón activado granular *Hydrogen Sulfide Cat-Ox 4 mm pellet* (CAT), carbón activado *Carbopal MB 4S* (CARBOPAL) y sílica gel amorfa (Grace-Davison grade 62, 60 x 200 mesh). Los mismos fueron caracterizados física y químicamente.

La caracterización física se realizó midiendo las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K y aplicando el método BET. En la Tabla 1 se resumen las propiedades texturales, donde S_{BET} es la superficie total, S_{ext} y S_{micro} son las áreas externa y microporosa respectivamente, C es una constante no dimensional relacionada con la interacción del adsorbente N₂, V_{pore} y V_{micro} representan el volumen de poro y microporo respectivamente.

Tabla 1: Propiedades texturales de los adsorbentes

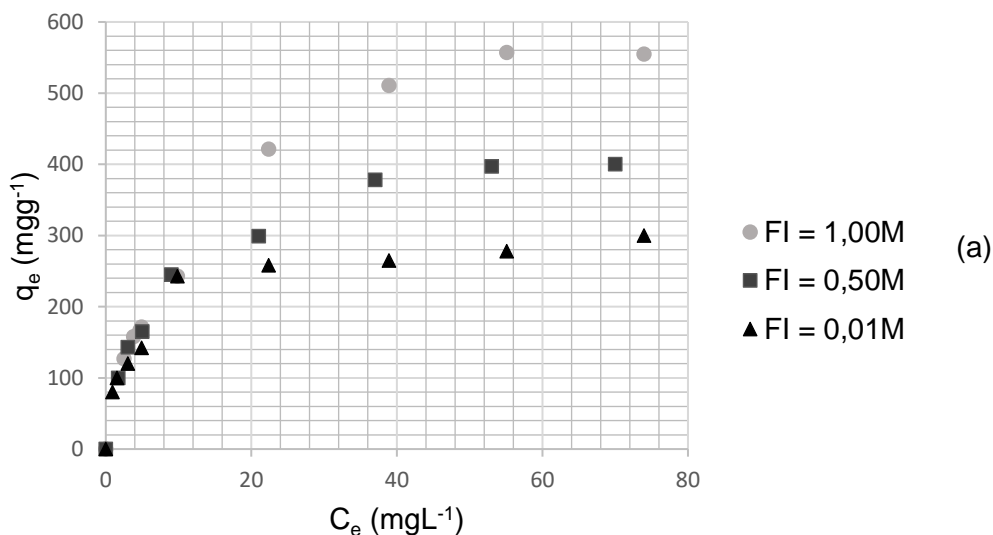
Adsorbente	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{ext} (m ² g ⁻¹)	S _{micro} (m ² g ⁻¹)	C	V _{pore} (mLgr ⁻¹)	V _{micro} (mLgr ⁻¹)
SiOH	263,7	27,2	236,5	139.2	1,111	0.0106
CAT	1189	473	580,5	743	0,526	0.272
CARBOPAL	1288	1195	99	149	1,096	0,044

La caracterización química se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, titulación de sus grupos funcionales mediante el método Boehm, determinación del punto de carga cero y descomposición térmica programada. Los análisis demostraron que el carbón CAT no contiene grupos ácidos (carboxilo, fenoles, lactonas) mientras que el CARBOPAL presenta un carácter con tendencia más acida. Esta condición pudo ser confirmada mediante el método de titulación de grupos funcionales de Boehm y la medida del punto de carga cero para estos materiales, fue de 7,46 y 4,76, respectivamente. Los estudios de adsorción se realizaron mediante el método de contacto directo (batch) y se llevaron a cabo agregando 0,0020 g del adsorbente en 20,0 ml de soluciones acuosas con 5-40 mgL⁻¹ del fármaco. Las muestras se agitaron durante 72 h a temperatura constante (25°C), tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción en todas las condiciones de operación probadas. Se modificaron dos variables externas: el pH (3, 7 y 10,5) por agregado de HCl o NaOH, y la fuerza iónica (0,010; 0,50 y 1,0 molL⁻¹) por agregado de NaCl. Las concentraciones de paracetamol se midieron en un espectrofotómetro UV-vis de doble haz (Shimadzu UV-1203) a 248 nm. La capacidad de adsorción de equilibrio, q_e (mgg⁻¹), se calculó de acuerdo con la Ecuación 1:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Ecuación 1}$$

en donde, C_0 y C_e (mgL⁻¹) son las concentraciones del fármaco en solución en el momento inicial y en el equilibrio respectivamente, V (L) es el volumen de la solución y m (g) es el peso del adsorbente. Cada prueba de adsorción se realizó por duplicado.

La Figura 3 muestra las isothermas obtenidas para el paracetamol a diferente fuerza iónica (FI) empleando carbón CAT (a) y CARBOPAL (b) a 25 °C.



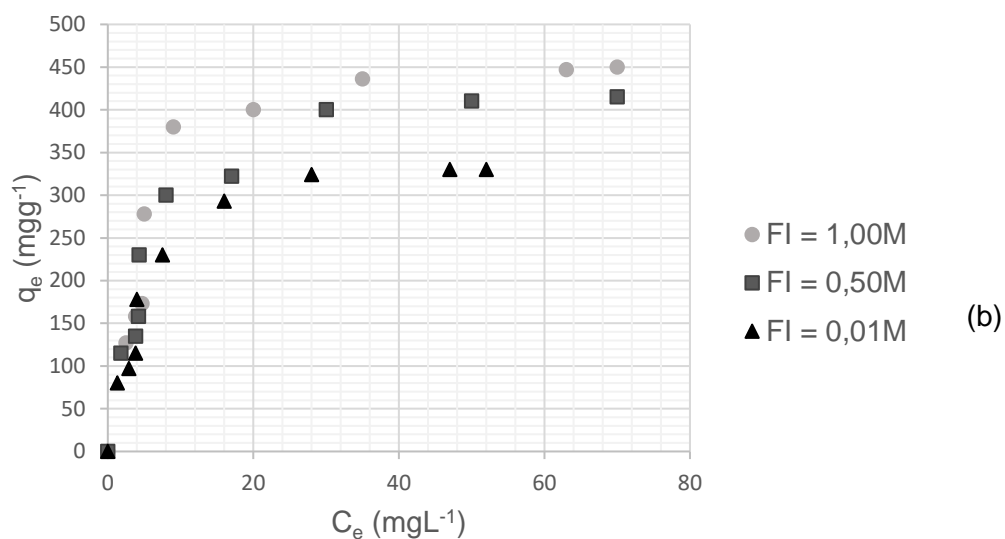
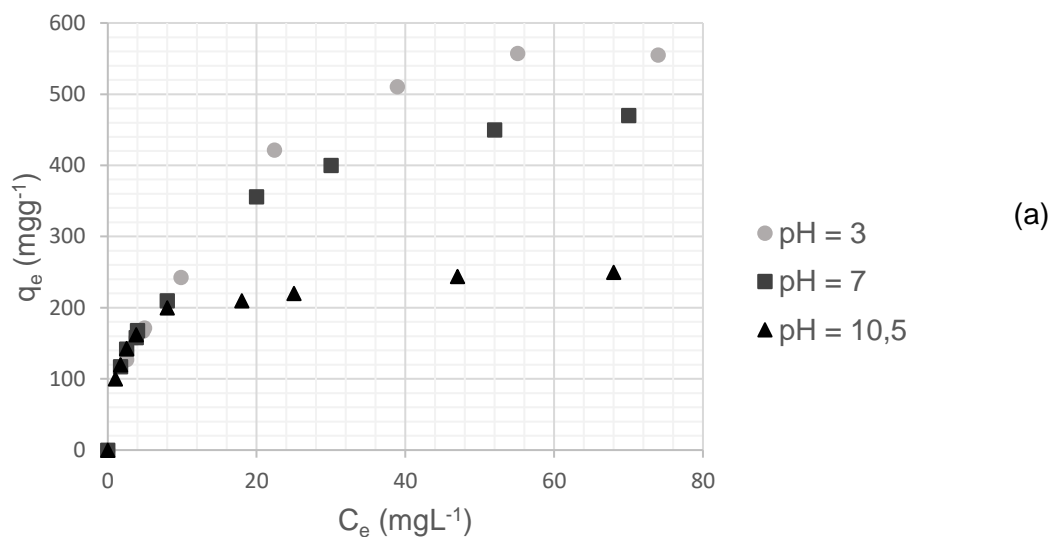


Figura 3. Isothermas obtenidas para el paracetamol sobre carbón CAT(a) y CARBOPAL (b) a diferente fuerza iónica.

La Figura 4 muestra el efecto de la variación del pH en la adsorción de paracetamol sobre los dos carbones activados empleados: CAT (a) y CARBOPAL (b).



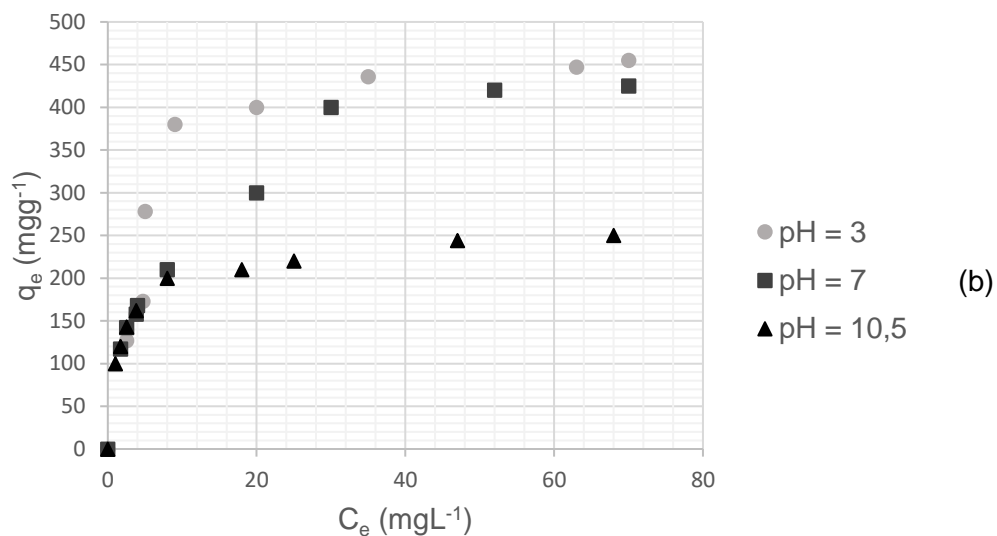


Figura 4. Isothermas de adsorción de paracetamol sobre carbón CAT(a) y CARBOPAL (b) a distintos valores de pH.

La Figura 5 muestra el efecto de la fuerza iónica en la adsorción de paracetamol utilizando sílica gel.

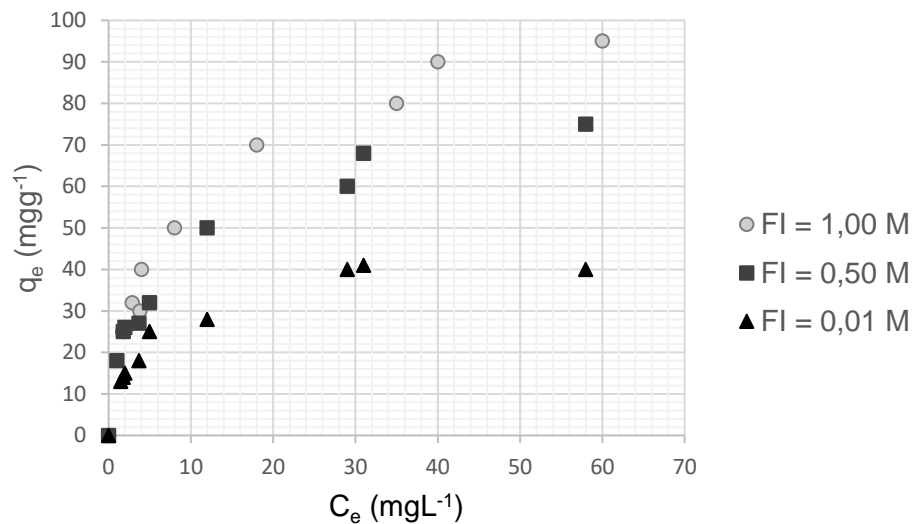


Figura 5. Isothermas de adsorción de paracetamol sobre sílica gel a diferentes valores de fuerza iónica.



Conclusiones

Se analizó el efecto de la fuerza iónica y del pH sobre la capacidad de adsorción de los diferentes adsorbentes, concluyendo que un aumento en la concentración de NaCl incrementa la cantidad del fármaco adsorbido. Mientras que el aumento de pH generó un decaimiento en la cantidad de analito adsorbida. Los experimentos de adsorción en sílice amorfa y en los dos materiales carbonosos mostraron que sus capacidades de adsorción son adecuadas para la eliminación de este contaminante emergente, siendo estos últimos más eficaces en la remoción de este fármaco y, posiblemente, de compuestos químicamente similares.

Referencias

- [1] Barceló, D.; López, M. J. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. En: Panel Científico- Técnico de seguimiento de la política de aguas. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. 2007. Barcelona.
- [2] Daughton, C. Non-regulated water contaminants: emerging research. Environ. Impact Asses. Rev. 2004, 24, 711-732.
- [3] Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Michael Thurman, E.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B. and Buxton, H. T. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance, Environmental Science & Technology 2002, 36 (6), 1202-1211.
- [4] Elorriaga, Y.; Marino, D.J.; Carriquiriborde, P. and Ronco A.E. Human Pharmaceuticals in Wastewaters from Urbanized Areas of Argentina, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2013, 90, 397-400.

REACTIVIDAD DEL PEROXIACETILNITRATO EN ATMÓSFERA HÚMEDA

Juana Salas, Maximiliano BurgosPaci, Fabio Malanca

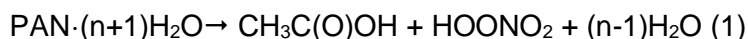
Dpto de Fisicoquímica, INFIQC e-mail: juanasalas1992@gmail.com

Introducción

El Peroxiacetil Nitrato, PAN, forma parte de la familia de los peroxinitratos que se encuentran en la atmósfera, y es el más estudiado desde su identificación como un componente del smog. Los peroxinitratos, se originan como consecuencia de la degradación de compuestos carbonílicos emitidos a la atmósfera en regiones contaminadas con altos niveles de dióxido de nitrógeno; y su importancia radica en que son moléculas relativamente estables, reservorios de radicales peróxido y dióxido de nitrógeno, que pueden recorrer grandes distancias antes de degradarse. (Kirchner et al. 1997 y 1999).

Los principales estudios sobre los peroxinitratos comprenden la determinación cinética de la constante de velocidad de descomposición térmica (que tiene lugar principalmente en la troposfera), y en algunos casos la determinación del rendimiento cuántico de fotólisis (que tiene lugar en la estratosfera).

En los últimos años, se ha incrementado el interés por comprender la estabilidad de estos compuestos en una “atmósfera húmeda”. La mayoría de los estudios realizados son teóricos y sugieren que la descomposición de los peroxinitratos se encuentra facilitada por la presencia de moléculas de agua debido a la formación de complejos de Van Der Waals. Li (2005) y Francisco (2005) propusieron en su trabajo de química teórica, que el PAN forma un complejo con las moléculas de agua para finalmente dar origen a ácido acético (Reacción 1):



Al presente no hay evidencia experimental de lo expresado por los autores, por lo que resulta interesante la búsqueda de resultados que permitan corroborar o descartar la ocurrencia de la reacción (1).

En el presente trabajo se informan los estudios cinéticos experimentales de la reacción entre el PAN y agua realizados en nuestro grupo, con el objetivo de determinar si la estabilidad de este peroxinitrato se modifica en una atmósfera húmeda. Se presentan además estudios teóricos para la determinación de las energías de estabilización de los complejos PAN·nH₂O.

Materiales y métodos

La manipulación de los reactivos gaseosos se realizó empleando una línea de alto vacío. El PAN utilizado se sintetizó a partir de la fotólisis de mezclas de acetaldehído, cloro y oxígeno empleando lámparas negras y se purificó mediante destilaciones sucesivas utilizando baños de alcohol a diferentes temperaturas.

Posteriormente se cargó una presión de 1 mbar en un balón de vidrio de 11 L, se añadieron 23 mbar de agua gaseosa y nitrógeno hasta presión atmosférica. La desaparición de PAN y la aparición de productos fueron monitoreados mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) durante varios días empleando una celda de White de

paso óptico variable. Al cabo de 6 días, la mezcla resultante se trasvasó en la línea de vacío, se fraccionaron e identificaron los productos por FTIR.

Los cálculos teóricos fueron desarrollados utilizando el programa Gaussian 09, empleando para la optimización y cálculo de las frecuencias de los complejos el método MP2 con la base 6-311+g(d,p); mientras que las energías fueron obtenidas con el método CCSD empleando la misma base.

Resultados y discusión

El análisis de los espectros infrarrojos obtenidos mostraron que durante la descomposición del PAN no se forma ácido acético y que el único producto carbonado es el nitrato de metilo (CH_3ONO_2). En la Figura 1 se puede observar claramente la presencia de este único producto y la ausencia de ácido acético.

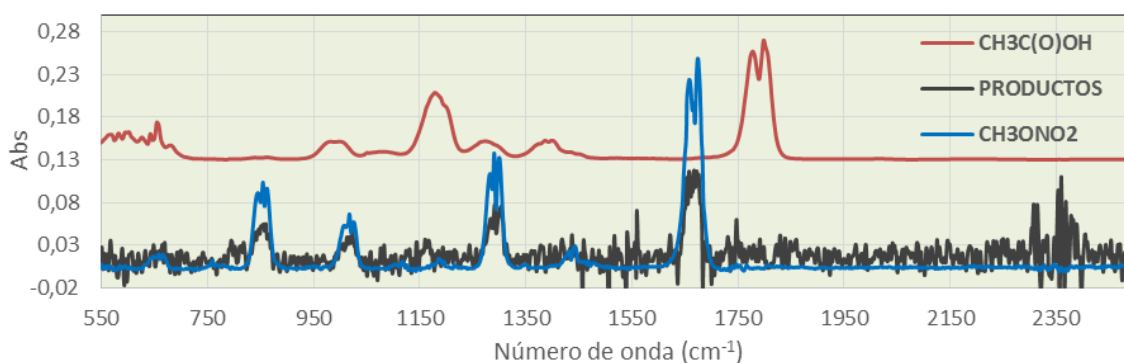


Figura 1: Espectros infrarrojos obtenidos en la descomposición térmica de PAN en atmósfera húmeda.

Los estudios teóricos, indican que el PAN forma complejos del tipo Van Der Waals con moléculas de agua, en donde las moléculas de H_2O forman un clúster de estructura corona unidos por enlaces puente hidrógeno, y luego se ubican interaccionando con los átomos electronegativos que posee el PAN.

Las energías de estabilización del complejo de Van Der Waals $\text{PAN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ fueron analizadas de dos maneras: considerando la diferencia de energía entre el PAN y las moléculas de agua aisladas, $\text{PAN} + n \cdot \text{H}_2\text{O}$; y entre el PAN y el clúster de agua correspondiente, $\text{PAN} + n \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Estructura	Energía (kcal/mol)	
	$\text{PAN} + n \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{PAN} + n \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{PAN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,90	5,90
$\text{PAN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16,76	11,43
$\text{PAN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	39,48	12,90
$\text{PAN} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	58,55	20,32
$\text{PAN} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	78,59	19,76

La diferencia de energía hallada entre ambas columnas es consecuencia de que al considerar las moléculas de agua por separado se incluye la energía de interacción entre ellas, mientras que al considerar los clusters de agua, la energía de estabilización del



PAN es más específica. En la columna derecha se evidencia que la estabilización del PAN por los distintos clusters no superaría las 20 kcal mol⁻¹ según el caso.

Conclusión

Los estudios realizados permitieron descartar la hipótesis de Francisco y col, acerca de la formación de ácido acético como producto de reacción, consecuencia de la interacción entre el peroxinitrato y el agua.

Los estudios teóricos, indican que el PAN interacciona con moléculas de agua formando complejos que se encuentran favorecidos energéticamente, y que la energía de estabilización aumenta con el número de moléculas de agua que participan.

Bibliografía

Kirchner, F.; Thuener, L. P.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Donner, B.; Zabel, F. *Environ. Sci. Technol.*, 31 (1997) 1801-1804.

Kirchner, F.; Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H. *Int. J. Chem. Kinet.* 31 (1999) 127-144.

Li, Y.; Francisco, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 12144-12146.

LA REGULACION DEL CICLO CARDIACO.

Leopoldo Garavaglia, María Magdalena Defeo, Isabel María Irurzun.

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Facultad de Ciencias Exactas. UNLP-CCT-La Plata CONICET. Diag. 113 y 64 (1900) La Plata.

Introducción:

La variabilidad de la frecuencia cardiaca (VFC) está influenciada por una variedad de estímulos fisiológicos y se ha utilizado para tratar de entender algunos aspectos de los mecanismos de control cardiovascular. Casi toda la atención se ha centrado en varias formas de analizar el intervalo R-R. Sin embargo, hay evidencia de que ramas específicas del sistema nervioso autónomo pueden influir en distintas partes del ciclo cardiaco en diferentes grados. El análisis espectral de potencia (PSA) ha sido comúnmente utilizado para cuantificar la dominancia relativa del control simpático y parasimpático sobre el corazón. Aunque la interpretación del PSA de la VFC en diversas situaciones clínicas no se comprende completamente, el cociente (LF / HF) por ejemplo, se acepta como una medida razonable de los efectos relativos de las ramas simpática y parasimpática sobre el ciclo cardiaco. Sin embargo la PSA no ha sido tan ampliamente utilizada para el estudio de la influencia autonómica sobre otros intervalos dentro del ciclo cardiaco. En este trabajo presentamos un estudio espectral de series de intervalos electrocardiográficos sobre individuos sanos. Se estudian los intervalos PR, RT y RR y los resultados se comparan con medidas similares sobre el intervalo RR en función de la edad. Esta última aproximación, constituye una forma alternativa de estudiar la influencia del control autonómico sobre la actividad cardiaca.

Metodología: Se adquirieron electrocardiogramas de 12 derivaciones de 90 minutos de duración sobre sujetos sanos, adultos entre 25 y 45 años de edad, 4 de género masculino y 1 de género femenino. Sobre los electrocardiogramas se midieron los intervalos RR, PR, RT, TP, PT, RP y TR. Se construyeron las series temporales de éstos intervalos que se analizaron midiendo el espectro de potencias y las funciones de autocorrelación y de correlación cruzada.

Con el propósito de disminuir fluctuaciones de alta frecuencia, los resultados, convenientemente normalizaron se promediaron sobre todos los sujetos.

Resultados: La Fig.1 muestra las funciones de autocorrelación de los siete intervalos. Se distinguen tres comportamientos diferentes:

- 1) El Intervalo PR
- 2) Los intervalos RR, RP, TP y TR
- 3) Los intervalos PT y RT

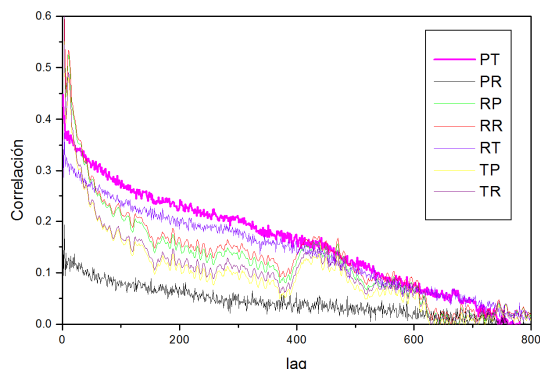


Fig 1: Funciones de autocorrelación de las series temporales de todos los intervalos estudiados.

También se observa que el primer cero de la función de autocorrelación coincide para todas las series, validando la bondad de las medidas.

El mismo comportamiento puede observarse en los espectros de potencia de las señales, $S(f)$, que es la transformada de Fourier de la función de autocorrelación correlación (Fig 2a). En la dependencia de $S(f)$ puede observarse también que incluso los comportamientos de gran escala se ven afectados cambiando la pendiente del comportamiento lineal a bajas frecuencias.

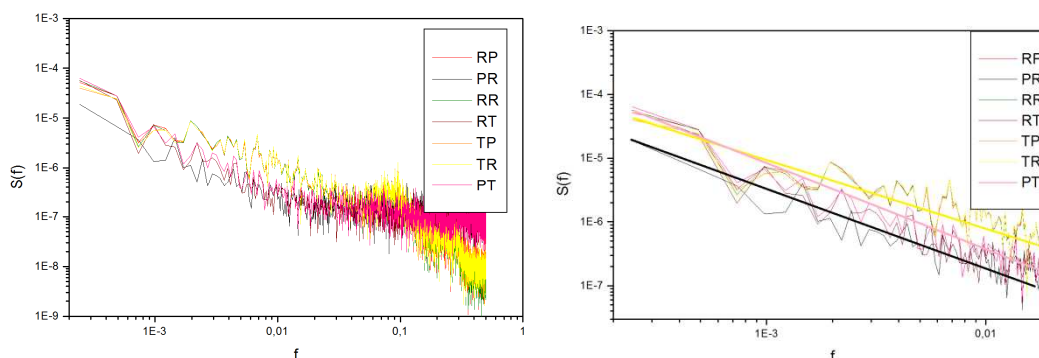


Fig 2: a) Espectros de potencia de las series temporales de todos los intervalos estudiados. b) Detalle de la zona de baja frecuencias.

Este resultado puede relacionarse con el accionar de los subsistemas simpático y parasimpático del sistema nervioso autónomo. El sistema parasimpático inerva principalmente el nodo sinoatrial (SA) y el nodo atrioventricular (AV). El sistema simpático inerva el tabique interventricular y en menor medida las aurículas.

Por lo tanto el intervalo PR refleja predominantemente el comportamiento del nodo AV. Los intervalos del conjunto (2) contienen todos el nodo SA y su accionar regula el ritmo del intervalo completo. Los intervalos del conjunto (3) contienen al nodo AV pero también a la despolarización a través del tabique interventricular dominada por el accionar del sistema simpático.

Conclusiones:

El comportamiento de las series temporales de los diversos intervalos que pueden definirse en el ciclo cardíaco revela comportamientos del accionar del SNA sobre la variabilidad del ritmo cardíaco. Esta conclusión es particularmente importante en el diseño de dispositivos de electroestimulación cardíaca (marcapasos) que intenten restaurar sólo ciertos segmentos de la vía de conducción cardíaca.

TIEMPO DE ENVENENAMIENTO PROMEDIO EN LA REACCION $2A + B_2 \rightarrow 2 AB$.

Sabrina Noemí Hernandez Guance, Isabel María Irurzun.

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Facultad de Ciencias Exactas. UNLP-CCT-La Plata CONICET. Diag. 113 y 64 (1900) La Plata.

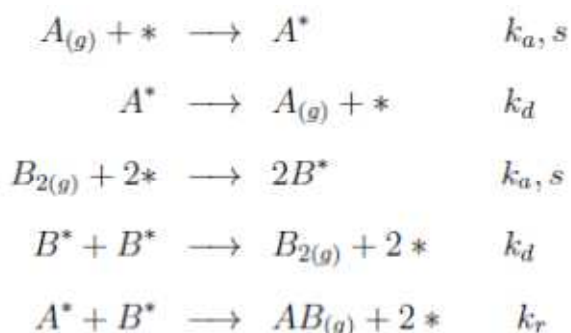
Introducción:

La comprensión de la cinética de reacciones catalíticas heterogéneas en dominios pequeños es de importancia tanto teórica como práctica. Los catalizadores reales consisten en pequeñas partículas metálicas (1-20 nm) depositadas en la superficie interna de un soporte poroso inactivo. En las zeolitas estos dominios a menudo contienen solo unos pocos átomos, y hay simulaciones que describen la cinética de las reacciones catalíticas heterogéneas en dominios nanométricos. En los últimos años hemos realizado un considerable esfuerzo para encontrar soluciones exactas en dominios pequeños para tratar diferentes problemas como la cinética de la adsorción irreversible de moléculas lineales en dos dimensiones, las propiedades de escala en procesos aleatorios de adsorción secuencial, etc.

En este trabajo presentamos las propiedades de escala por tamaño finito del tiempo de envenenamiento promedio en la reacción $2A + B_2 \rightarrow 2 AB$. Los resultados son relevantes para la extrapolación de cálculos exactos en dominios pequeños, a superficies mayores.

Metodología:

La reacción heterogénea estudiada en este trabajo procede según el siguiente mecanismo:



Donde k_a , k_d y k_r son constantes de velocidad de adsorción, desorción y reacción, * indica un sitio vacante y s es el coeficiente de sticking que es uno de los parámetros ajustables del modelo. El otro parámetro es p_d , la probabilidad de desorción.

Esta reacción fue resuelta de manera exacta en un dominio de 2×2 , calculándose la velocidad de reacción promedio en función de s y p_d y el tiempo de envenenamiento, como se muestra en las Figuras 1 y 2:

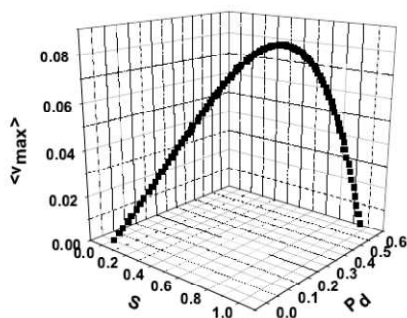


Fig. 1: Velocidad máxima promedio en función de s y de pd . Solución exacta.

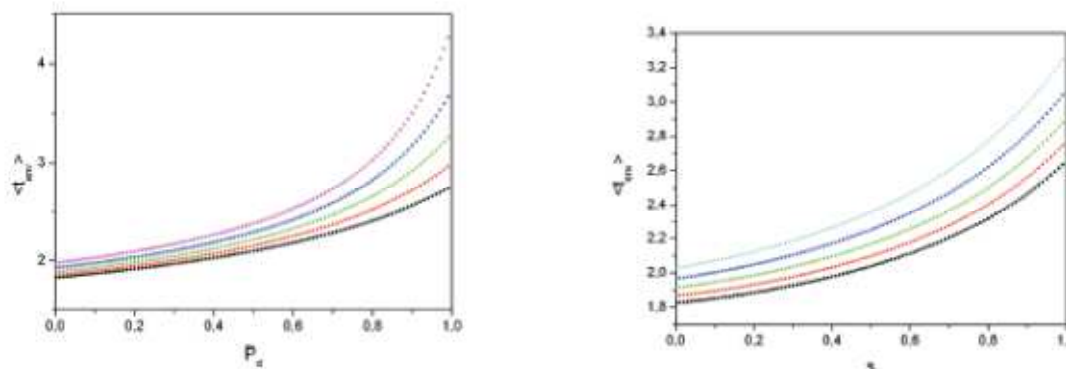


Fig. 2: Tiempo de envenenamiento en función de pd y s en redes 2×2 . Solución exacta.

Con el propósito de generalizar estos resultados a dominios mayores, se realizaron simulaciones Monte Carlo, a partir del dominio 2×2 .

Resultados:

El comportamiento observado en dominios $L \times L$ con $L > 2$ es cualitativamente similar al observado en redes 2×2 . Existen comportamientos de escala en el tiempo de envenenamiento con L , con potencias fraccionarias que dependen tanto de s como de pd . Los exponentes se determinan hasta redes de 32×32 .

Conclusiones:

Los resultados presentados, permiten extrapolar los obtenidos sobre redes 2×2 a dominios más grandes.



5-Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

SÍNTESIS DE MUESTRAS DE PVDF DOPADAS CON CERIO III Y IV

Marcio Amorim^a, Jennifer Yuki^a, Camila Centurion^a, Martín Pégola^b

^aInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso do Sul – Três Lagoas – MS – Brasil

marcio.amorim@ifms.edu.br

^bInstituto CEFIEC, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, CABA.

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de un material compuesto en forma de láminas, conjugando las propiedades de dos clases de materiales, con potencial para aplicaciones ópticas. Los resultados experimentales muestran que la matriz de PVDF con muestras de sulfato de cerio y con muestras de cloruro de cerio con diferentes concentraciones son buenas candidatas para aplicaciones ópticas y fotónicas.

Introducción y objetivos

Los polímeros ferroeléctricos vienen siendo muy estudiados, entre ellos el nylon, el poliacrilonitrilo (PAN), el polivinilideno cianuro (PVDCN), el poli (floruro de vinilideno) (PVDF) y los copolímeros como el trifluoretano (TrFE). Entre ellos, el PVDF es relevante pues permite conjugar las características de un plástico con las de un material piezoeléctrico.

Presentamos la síntesis del polímero PVDF con diferentes concentraciones de cerio con estados de oxidación Ce^{+3} y Ce^{+4} para el estudio de los efectos causados por la inserción de cerio en la matriz polimérica con vista a aplicaciones ópticas, con el objetivo de conjugar las propiedades del Cerio con las propiedades del PVDF.

Materiales y Métodos

Para preparar los compuestos PVDF/ $CeSO_4 \cdot 4H_2O$ y PVDF/ $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ se pipetearon alícuotas de la solución polimérica y de la solución de sulfato de cerio (IV) tetra-hidratado y de cloruro de cerio (III) hepta-hidratado en los porcentajes de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 y 1,0% en masa respectivamente y transfiriéndolas a tubos de ensayo manteniendo la agitación por 1 minuto para homogeneizar. Luego de la agitación, las alícuotas fueron transferidas a placas de Petri, se preparó la muestra en blanco y las soluciones PVDF/ $CeSO_4 \cdot 4H_2O$, PVDF/ $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ fueron llevadas para tratamiento térmico (50° C) en estufa de secado por 16 horas.

Resultados y Discusiones

En la Figura 1 se observa que el espectro de absorbancia del PVDF no presenta una banda de absorción bien definida por encima de 200 nm. La muestra de $Ce(SO_4)_2$ presenta picos de absorción en 225 nm, 240 nm y 320 nm, valores que están próximos a los reportados en la literatura. La adición de sulfato de cerio provoca un aumento en el pico de absorción normalizada del material, en la región comprendida entre 210 e 400 nm hasta la concentración de 0,6 % de $Ce(SO_4)_2$ y una disminución en el espectro de absorción para las concentraciones de 0,8 % y 1,0 % para la misma

región. Identificamos dos picos de absorción en 250 y otro en 300 nm debido a la adición de Ce^{+4} (Figura 1). El comportamiento presentado por la absorción normalizada es el inverso de lo observado en las medidas de conductividad eléctrica, donde este parámetro aumenta hasta la concentración de 0,6 % de Ce^{+4} adicionado y después disminuyó para mayores concentraciones.

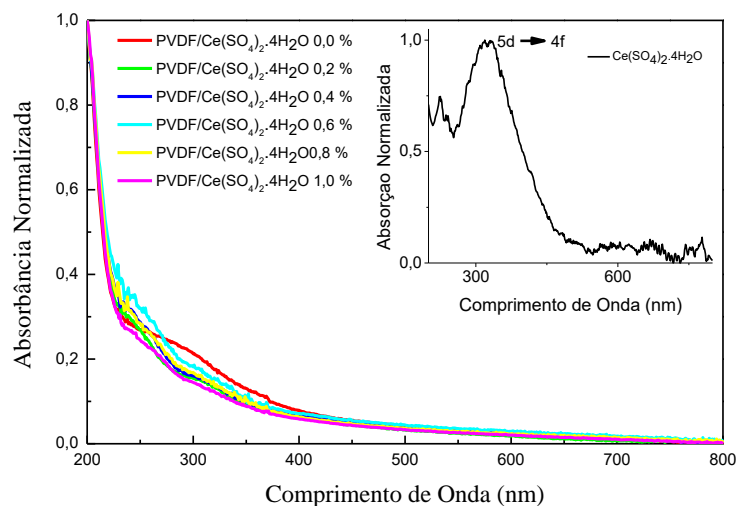


Figura 1 - Medidas de absorbancia para las muestras de PVDF en función de la concentración de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

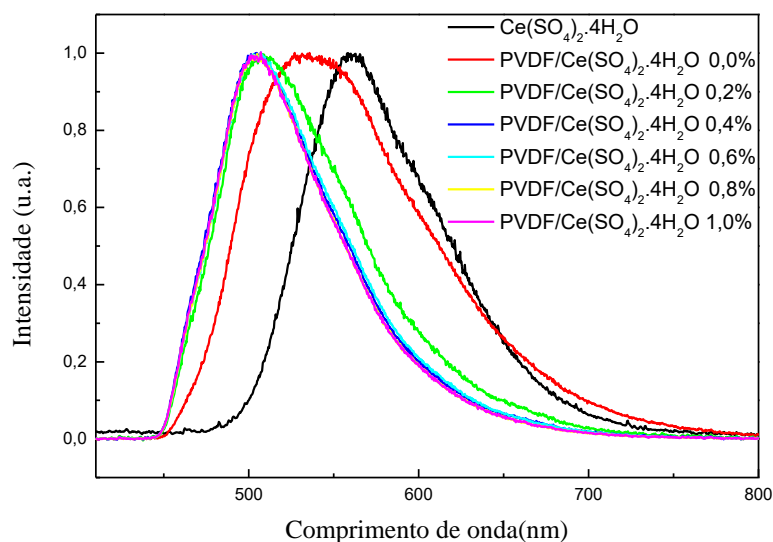


Figura 2 - Espectros de fluorescencia normalizados para las muestras de PVDF/ $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ en diferentes concentraciones.

La muestra de sulfato de cerio (Figura 2) presenta un ancho de banda a la altura media del orden de 95 nm con un pico máximo en 560 nm, que puede estar asociado al sulfato, ya que el Ce^{4+} no presente fluorescencia. Entretanto, la muestra de PVDF, presenta un ancho de banda a la altura media en torno de 122 nm con un pico de intensidad máxima en 530 nm. A partir de las medidas de fluorescencia se observa que el Ce^{4+} produce cambios en el espectro de fluorescencia del PVDF.

En la Figura 3 se presentan los espectros normalizados para muestras de PVDF con CeCl_3 . Se observan dos picos de absorción en 253 y 303 nm que pueden ser atribuidos al Ce^{+3} , un tercer pico atribuido al Ce^{+4} [1,2] y una disminución en la absorción en la región entre 200 y 600 nm. Se puede observar a partir del espectro que el cerio en la matriz polimérica tiene una disminución en la absorción característica, semejante a los resultados presentados por la conductividad eléctrica.

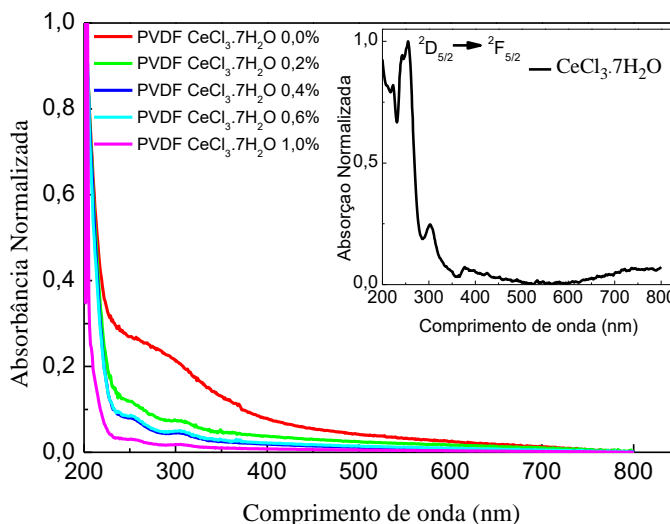


Figura 3 - Absorbancia para las muestras de PVDF en función de la concentración de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

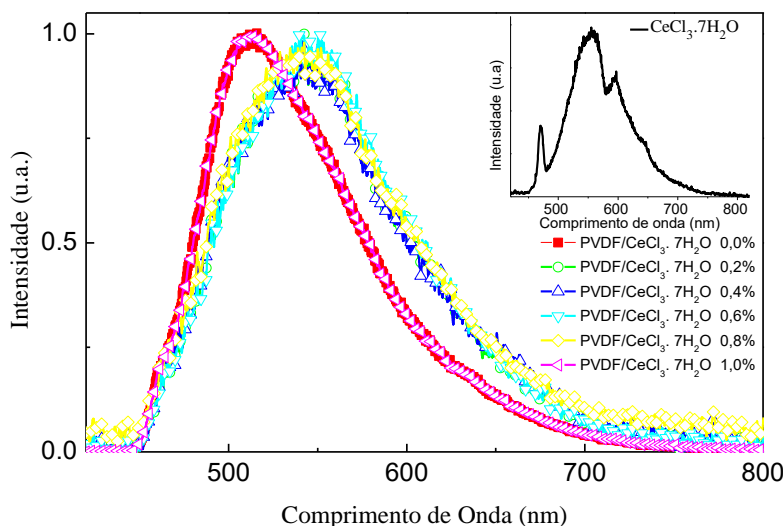


Figura 4 - Espectros de fluorescencia normalizados para las muestras de $\text{PVDF/CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en diferentes concentraciones.

En la Figura 4 se muestran espectros de fluorescencia normalizados para el CeCl_3 , en el cual se observan tres bandas características de fluorescencia en 469, 557 y 596 nm. La adición de CeCl_3 en la matriz polimérica aumenta el ancho de banda a altura media, en que esta pasa de 98 a 121 nm aproximadamente. El aumento en la concentración del Ce^{+3} provoca un desplazamiento a la derecha del pico de máxima



intensidad del PVDF puro en aproximadamente 30 nm, hasta la concentración de 0,8% de Ce^{+3} adicionado, donde después de esta concentración el comportamiento observado es el mismo de la muestra sin cerio. Esto puede estar asociado a una condición de saturación del material, donde la muestra comienza a perder energía por procesos no radiativos. Desde el punto de vista tecnológico, la adición de CeCl_3 promueve el aumento de la fluorescencia natural del PVDF, lo cual podría ser utilizado en dispositivos para producción de luz blanca, debido a la amplia franja de fluorescencia en la región visible del espectro electromagnético.

Conclusión

Se puede concluir que las muestras de PVDF presentaron resultados satisfactorios para ser utilizados con muestras de diferentes concentraciones de elementos de las tierras raras con potencial de aplicación tecnológica. Sin embargo, se requieren realizar más estudios con muestras de PVDF/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ y PVDF/ CeCl_3 para una mejor comprensión de los efectos intrínsecos de la adición del cerio en la matriz por el desplazamiento en los picos de fluorescencia que esas muestras presentan.

Referencias

1. JACKSON, S, Photoionization of Ce^{3+} . Journal Chemistry Physics. 35, 844-1961.
2. VABSON, G. B. Caracterização de Sistemas Vítreos Baseados no Formador B_2O_3 e P_2O_5 Dopados com CeO_2 . Ilha Solteira, 2006.

**ESPIRO-RODAMINAS EN ESTADO SOLIDO:
DISEÑO RACIONAL DE MATERIALES FOTOSENSIBLES**

M. Michel Torino¹; J. Alday¹; F. Boubeta,¹ L. Alvarez,² C. Huck Iriart³; S. Suarez^{1*}

¹ DQIAYQF, FCEN, UBA. Bs As, Argentina. INQUIMAE-CONICET, Bs As, Argentina.

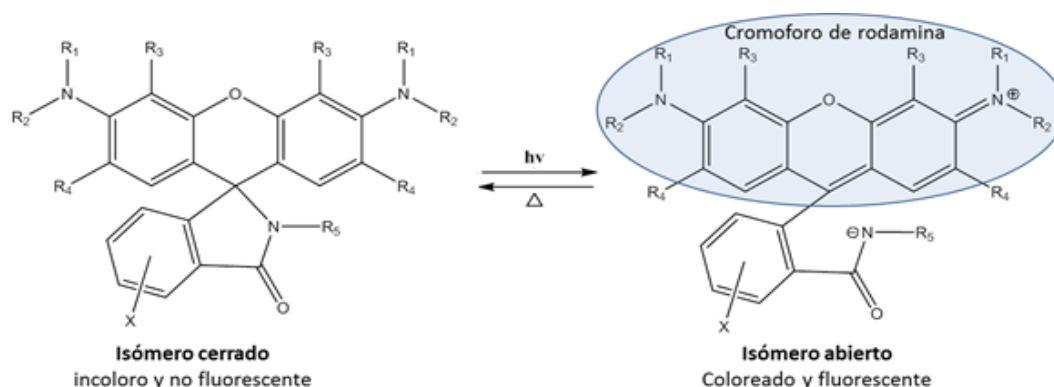
² IIB, UNSAM, 25 de mayo y Francia, San Martín Buenos Aires, Argentina (B1650HMK)

³ ECyT, UNSAM, 25 de mayo 1169, San Martín, Buenos Aires, Argentina (B1650HMK)

* seba@qi.fcen.uba.ar

Introducción

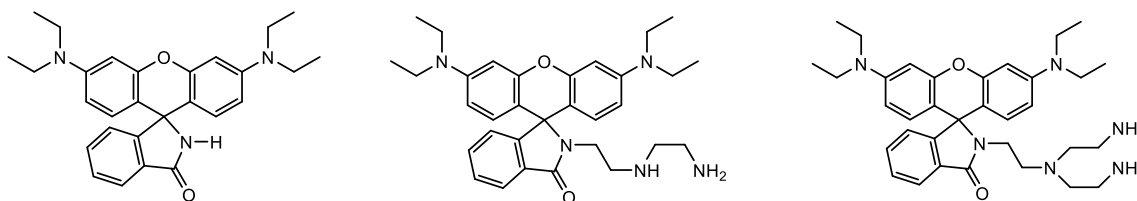
En la actualidad, los materiales funcionales estructuralmente conmutables por estímulos como el calor, la adición de cationes, los cambios de pH, la presión, o la luz son motivo de innumerables estudios al ser modelos ideales para investigar la relación estructura-función y nuevas propiedades derivadas de dicho cambio. En este trabajo se estudiaron dos espiro-rodaminas (SRAs), las cuales son moléculas fotocromáticas con un mecanismo de conmutación basado en las diferencias del estado electrónico fundamental entre los isómeros.¹ El mismo involucra cambios en la estructura de la molécula, y son térmicamente reversibles. Las SRAs se forman por derivatización del grupo carboxilo libre de una rodamina con una amina primaria aromática o alifática, seguido de ciclación a un isómero térmicamente estable formando un anillo de cinco miembros (γ -lactámico), llamado isómero cerrado (IC).¹ La banda de absorción del IC se encuentra alrededor de 310 nm. La irradiación en dicha banda produce la ruptura del enlace espiro C-N y la consiguiente apertura del anillo de cinco miembros, generando de esta forma el isómero abierto (IA) y la restauración del cromóforo/fluoróforo de la rodamina (Esquema 1). La ruptura del anillo γ -lactámico permite la conjugación extendida de los tres ciclos condensados, dando como resultado la aparición de la intensa absorción en el visible.



Esquema 1. Equilibrio entre los estados abierto y cerrado de espirorodaminas.

Resultados

Considerando como hipótesis que el tiempo de permanencia en el isómero ópticamente activo en el rango del visible de un determinado compuesto en fase sólida está asociado a sus características estructurales, se sintetizaron y utilizaron los siguientes compuestos (Esquema 2):



Esquema 2. SRAs derivadas de rodamina 6G con distintos substituyentes R_5

Se caracterizó dicho equilibrio en estado sólido por DRX de monocristal,² microscopía de fuerza atómica acoplada a espectroscopía en el infrarrojo² y cálculos computacionales, evaluando los cambios producidos luego de irradiar al IC correspondiente con luz ultravioleta.

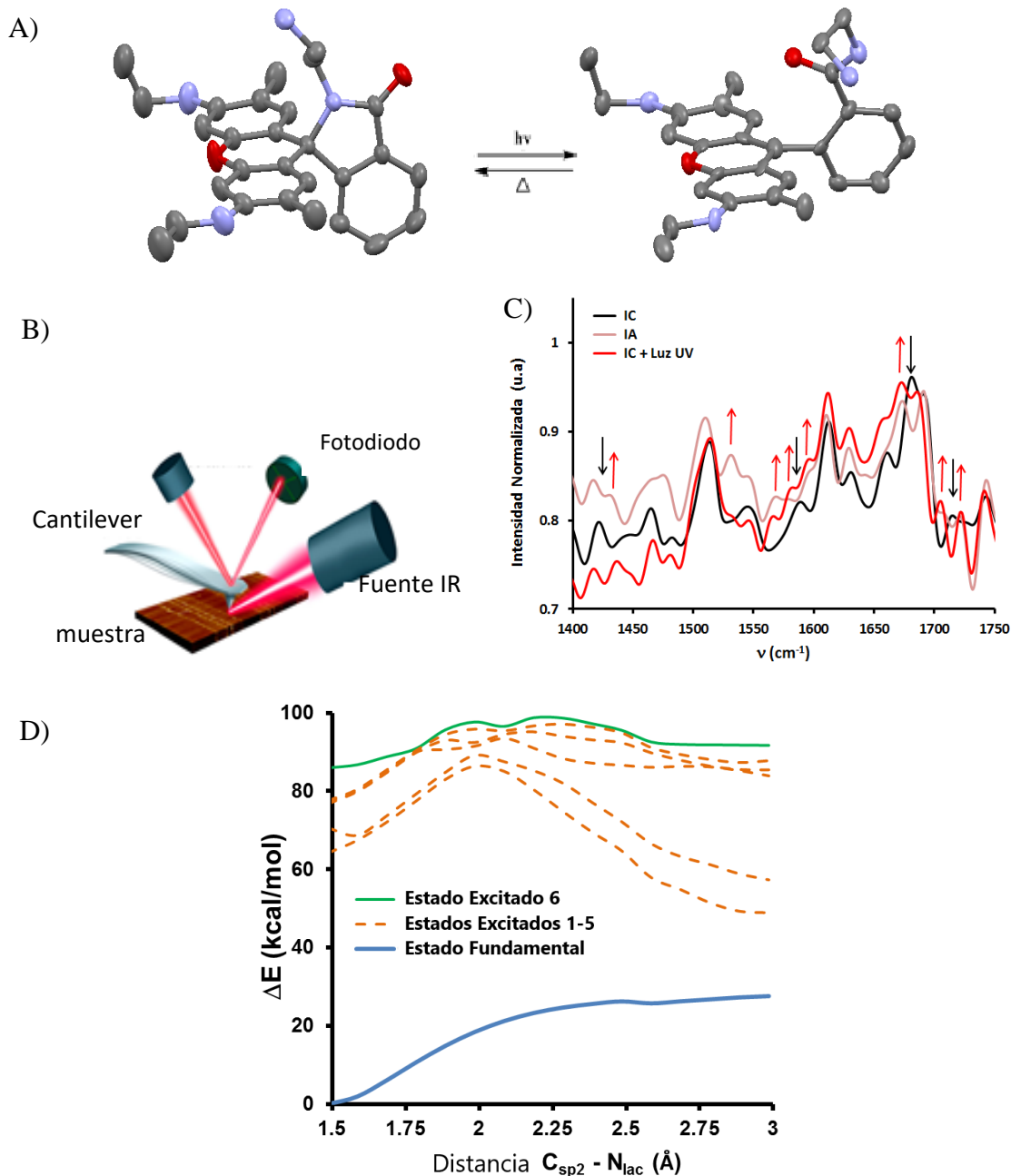


Figura 1. A) Estructuras de DRX monocristal de ambos estados (elipsoides 50%). B) Esquema del AFM-IR utilizado para estudiar las espirorodaminas en estado sólido. C) Espectros IR obtenidos para el IC (negro), IA (rosa) y el IC + Luz UV (rojo), observándose la apertura del IC. D) Perfiles de energía obtenidos de cálculos QM de RGG-H, se varió la distancia C-N de 1.5 Å a 3 Å cada 0,5 Å. El estado fundamental se muestra en azul, los estados excitados S1-S5 punteados en naranja (excitación vertical) y el estado excitado S6 se muestra en verde

Se obtuvieron las estructuras de DRX de monocristal para dos derivados, tanto en su forma cerrada como en su forma abierta, pudiendo observarse un claro cambio conformacional en la región del enlace C-N (Figura 1A).

Por otro lado, haciendo uso de la Línea IR1 del LNLS, se realizó un estudio de espectroscopía IR en estado sólido acoplado a un equipo de microscopía de fuerza atómica (Figura 1B). En la Figura 1C, se muestran los espectros IR obtenidos para el IC (negro), IA (rosa) y el IC + Luz UV (rojo), observándose la apertura del IC al exponerlo a la luz UV.

Finalmente, el perfil de energía obtenido del estado fundamental muestra un ΔE de aproximadamente 27 kcal/mol entre las conformaciones abierta y cerrada de la rodamina. Se puede observar, además, que el perfil de energía del estado fundamental es casi plano cuando la coordenada de reacción está dentro del rango de 2-3Å. La ausencia de un mínimo de energía en el perfil del estado fundamental muestra el desplazamiento hacia la conformación cerrada en oscuridad.³ El valor de ~20 kcal/mol es casi constante para los primeros cinco estado excitados, un valor que es similar al observado para el estado fundamental. Llamativamente el sexto estado excitado muestra una menor barrera ~12 kcal/mol. Cabe destacarse que la sexta transición corresponde a ~300nm, máximo de absorción del compuesto cerrado.

Conclusiones y Perspectivas

Se han logrado sintetizar tres derivados de la familia de espirorodaminas, caracterizando a dos de ellos tanto estructural como computacionalmente. Por otro lado, se han realizado algunas mediciones preliminares de emisión de fluorescencia en estado sólido con el objetivo de obtener parámetros cinéticos de la reacción..

Como perspectivas a mediano plazo, cuando se cuente con la familia completa dicho estudio estructural permitirá tener una mejor comprensión de la influencia de los distintos grupos funcionales en las propiedades fotocromicas y optimizar las características de las mismas. Entender con mayor grado de detalle el proceso que ocurre a nivel molecular desde la captura de fotones, la transferencia de energía y la consecuente isomerización resulta de un importante interés tanto a nivel básico como aplicado para el desarrollo de nuevas tecnologías. Además, el entendimiento de dichas reacciones en fase sólida abre las puertas para el diseño racional de dichos compuestos para su uso en dispositivos de sensado y memoria

Referencias

[1] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Photochromism: Molecules and systems, Eds., 2003.

[2] Líneas MX2 y IR1 del LNLS. Agradecemos el soporte económico del LNLS para realizarlas.

[3] H. Montenegro, M. Di Paolo, D. A. Capdevila, P. F. Aramendía and M. L. Bossi, Photochem. Photobiol. Sci., 2012, 11, 1081–6.

[4] M. Di Paolo, M. L. Bossi, R. Baggio and S. A. Suarez, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater., 2016, 72, 684–692.

CONTROL DE LA FIJACIÓN DEL MEJILLÓN INVASOR *Limnoperna fortunei* MEDIANTE EL USO DE HIDROQUINONA, CATECOL Y RESORCINOL

Anaía Paola^{a,b,*}, Mónica García^a, Guillermo Blustein^{a,c}, Míriam Pérez^{a,b}

^aCentro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CICPBA-CONICET, Calle 52 e/ 121 y 122, 1900 La Plata, Argentina. a.paola@cidepint.gov.ar

^bFacultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Calle 60 y 122, 1900 La Plata, Argentina

^cFacultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata, Calle 60 y 119, 1900 La Plata, Argentina

Introducción

El biofouling (o incrustaciones biológicas) es el resultado de una secuencia de eventos que ocurren en forma natural que se inician en el mismo momento en que se sumerge un sustrato en medio acuático. Esta comunidad se desarrolla y crece generando enormes pérdidas económicas debidas fundamentalmente a la degradación de los materiales, aumento del consumo de combustible por pérdida de la hidrodinámica en las embarcaciones, interferencia en el funcionamiento de maquinarias y compuertas, obstrucción de tuberías destinadas a refrigeración o sistemas contra incendios, entre otras [1].

Si bien el biofouling marino ha sido históricamente el más estudiado, el incremento en la navegación en ríos y el arribo a puertos fluviales de buques de ultramar ha favorecido la proliferación de especies invasoras que han encontrado nichos ecológicos vacantes. Durante los últimos veinte años la Cuenca del Plata ha sido invadida por el molusco bivalvo *Limnoperna fortunei* ("mejillón dorado") proveniente del sudeste asiático. Este mejillón arribó a nuestras costas transportado inadvertidamente en su etapa larval planctónica en el agua de balasto de las embarcaciones [2]; su ciclo de vida continúa con la fijación al sustrato mediante un sistema de anclaje llamado biso que produce el deterioro de materiales estructurales en industrias y represas.

Las investigaciones sobre tecnología antifouling se enfocan hacia la búsqueda de compuestos efectivos amigables con el ambiente. En este sentido, se han identificado compuestos de origen natural extraídos de plantas o animales que presentan propiedades antifouling [3]. Sin embargo, eventualmente resulta dificultosa su obtención porque son especies de crecimiento lento o bien, a nivel de laboratorio, por bajos rendimientos de las moléculas que presentan actividad. Otra alternativa factible y sustentable es la utilización de compuestos de origen sintético con algún tipo de actividad biológica a fin de evaluar su probable efecto antifouling.

En trabajos previos se comprobó que la hidroquinona inhibió el crecimiento de diatomeas marinas y que la acetilación de otros dos derivados de hidroquinona extraídos de esponjas produjo una reducción importante en el asentamiento de cirripedios [4,5]. En este trabajo se evalúan las propiedades antiincrustantes de la hidroquinona y de otros dos compuestos fenólicos de la familia, el resorcinol, con reconocidas propiedades antioxidantes [6] y el catecol con propiedades antibacterianas y antifúngicas. Estos ensayos se realizaron sobre el bivalvo invasor *Limnoperna fortunei*.

Materiales y métodos

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando mejillones con comportamiento exploratorio activo. Se acondicionaron en laboratorio a 20°C, luz natural y agua corriente envejecida. Se expusieron juveniles de *L. fortunei* durante 24h a distintas concentraciones de hidroquinona, resorcinol y catecol obtenidas a partir de una

solución stock 10mM. Las concentraciones finales fueron 1mM, 10^{-1} mM, $5 \cdot 10^{-2}$ mM, $2.5 \cdot 10^{-2}$ mM y 10^{-2} mM. Luego del tiempo de exposición se contó el número de hebras del biso (sistema de anclaje al sustrato) para cada concentración de cada uno de los compuestos y se determinó la concentración necesaria para inhibir el asentamiento del 50% de los mejillones (EC_{50}) [7]. Asimismo, los mejillones expuestos a las distintas soluciones se trasladaron a agua limpia a fin de determinar el grado de toxicidad de los compuestos.

Resultados y Discusión

Los tres compuestos ensayados demostraron un efecto antiincrustante respecto de los controles ($p < 0.05$) aún en bajas concentraciones.

En la Figura 1 se observa que este efecto es dependiente de la dosis siendo la hidroquinona el compuesto que actúa desde concentraciones más bajas. A su vez, el ensayo de recuperación en agua sin los compuestos demuestra que el efecto observado es transitorio, es decir, los individuos recuperan su capacidad de producir hebras del biso.

En la Tabla 1 se presentan las concentraciones de hidroquinona, resorcinol y catecol necesarias para evitar la fijación del 50% de los mejillones. El poder antiincrustante se manifiesta con la siguiente secuencia: hidroquinona>catecol>resorcinol y se mantiene para las concentraciones EC_{100} , es decir, para evitar el asentamiento de la totalidad de los mejillones en estudio.

Tabla 1. Valores de EC_{50} para cada uno de los compuestos estudiados

		EC_{50} (mM)
<i>Limnoperna fortunei</i>	hidroquinona	0.022
	resorcinol	0.51
	catecol	0.11

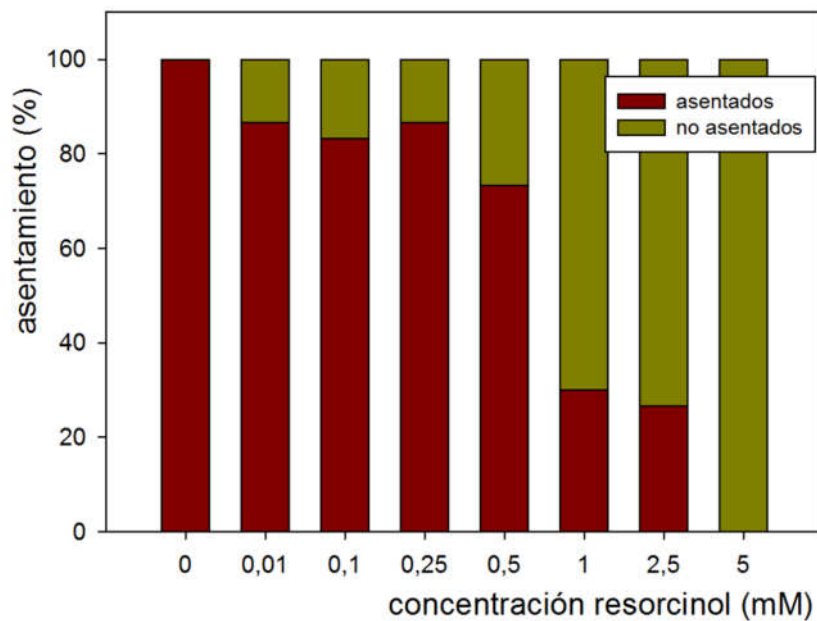
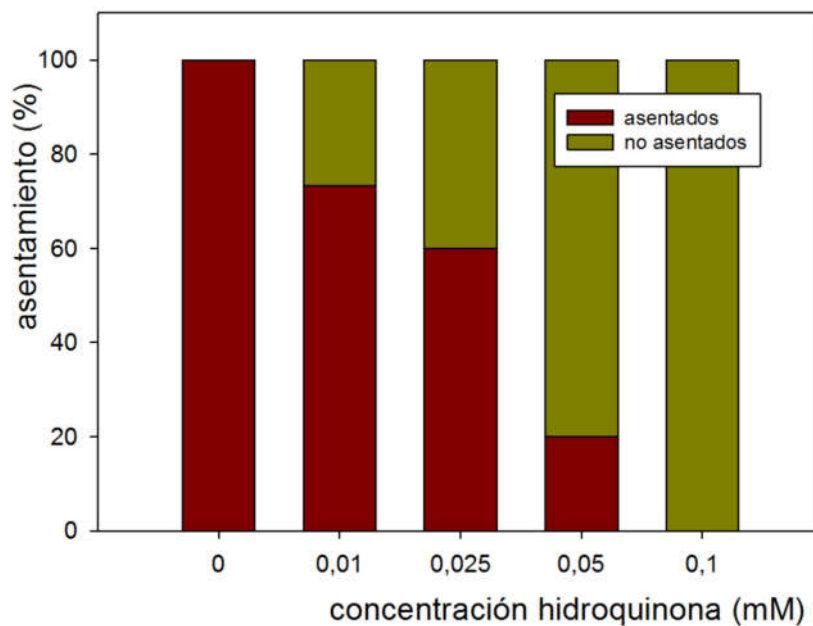
Los métodos tradicionales empleados para controlar la fijación del mejillón *L. fortunei* apuntan a la limpieza mecánica o manual, ciclos de anoxia e hipoxia, shocks térmicos y clorinación con diversos resultados y costos [8]. La utilización de compuestos fenólicos como hidroquinona, resorcinol o catecol propuestos en este trabajo resulta una alternativa viable, de bajo costo y altamente efectiva. Además de las propiedades antiincrustantes demostradas sobre el mejillón dorado estos compuestos presentan propiedades alguicidas lo que mejora aún más su performance [9].

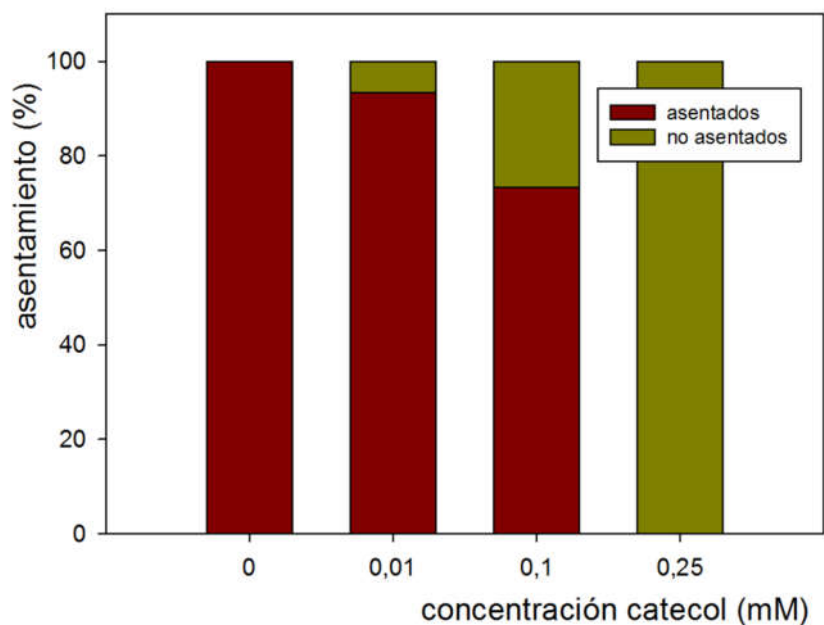
Conclusiones

Dado que los experimentos fueron realizados en solución, estos compuestos podrían emplearse en sistemas de incendios o circuitos cerrados donde se utiliza el agua como refrigerante.

En función de las propiedades encontradas es de sumo interés enfocar futuras investigaciones a la incorporación de estos compuestos a formulaciones de pinturas antifouling.

Figura 1. Porcentaje de asentamiento del mejillón *Limnoperna fortunei* en soluciones de hidroquinona, resorcinol y catecol





Referencias

- [1] doi:10.1080/08927010701189484
- [2] doi.org/10.1590/0001-3765201420130281
- [3] doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.01.009
- [4] doi: [10.1007/s10126-004-3150-x](https://doi.org/10.1007/s10126-004-3150-x)
- [5] doi: 10.1016/j.jembe.2013.03.005
- [6] doi: 10.3923/ajft.2007.679.683
- [7] doi: 10.1007/978-81-322-1087-0_2
- [8] doi: 10.1007/978-3-319-13494-9
- [9] doi.org/10.1016/j.jembe.2013.03.005

NOTA

El presente resumen se presentará en la sección 05) Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

PREPARACIÓN Y USO DE CELULOSA SULFÚRICA COMO CATALIZADOR EN ADITIVOS PARA BIOCARBURANTES.

Rodrigo Reynoso¹, Diego M. Ruiz¹, Gustavo Pasquale¹, José Jobanny Martínez Zambrano², Luis Alexander Paez² y Gustavo Romanelli^{1,3}.

1 Centro de Investigación en Sanidad Vegetal (CISaV). Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales (UNLP). Calle 60 y 119 S/N B1900XXX, La Plata, Provincia de Buenos Aires, Argentina. dimruiz@agro.unlp.edu.ar

2 Escuela de Ciencias Químicas. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC). Av. Central del Norte 39-115. Tunja, Boyacá, Colombia.

3 Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J. J. Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT-CONICET. Calles 47 N° 257, B1900AJK La Plata, Argentina.

Introducción

El rápido avance tecnológico de los procesos industriales, sumado al aumento del consumo energético, ha llevado en las últimas décadas a la búsqueda de alternativas, tanto en las fuentes de energía, como en las materias primas, de manera de lograr una producción más sustentable de compuestos químicos y de combustibles. El ácido levulínico (AL) es considerado un compuesto derivado de la biomasa que tiene muchísimo potencial debido a que posee un grupo ácido carboxílico y una cetona en su estructura, tiene la capacidad de reaccionar con una amplia gama de compuestos y, de esta manera, obtener muchísimos productos de importancia industrial [1, 2], como ésteres levulinato, γ -valerolactona, α -angelica lactona, ácido acrílico y 1,4-pentanodiol [3, 4].

El uso de los ésteres del AL tiene variadas aplicaciones: se los usa como solventes en la industria de los saborizantes, y como insumo en la industria de los polímeros. Entre todos los ésteres, el levulinato de etilo resulta interesante debido a su uso como aditivo sustentable en combustibles [5] debido a que posee una alta eficiencia energética, una larga vida operativa, y a la vez reduce las emisiones de monóxido de carbono y óxidos nitrosos [6].

La preparación suele llevarse a cabo mediante la esterificación directa, utilizando para ello catálisis ácida homogénea con ácidos clorhídrico, fosfórico y sulfúrico. Pero el problema que conlleva ese medio de catálisis es la gran cantidad de desechos ácidos que produce la técnica, que requiere grandes volúmenes de base para su neutralización y problemas de corrosión en los equipos.

En ese contexto, el uso de catálisis heterogénea para realizar las mismas reacciones, surge como una posibilidad de separar, recuperar y reutilizar en catalizador, resultando en una ganancia tanto económica como medioambiental. [7]. Entre la variada gama de catalizadores probados en dichas condiciones de reacción figuran zeolitas, [9], resinas [10], heteropoliácidos [7], óxidos, circonia, sílica y carbonos sulfonados, [8, 9] [11], [12] [13], los cuales mostraron excelentes rendimientos en ésteres levulinato.

Con el mismo fin, en los últimos tiempos, se han comenzado a ensayar catalizadores reutilizables que derivan de la biomasa; en ese sentido, algunos biopolímeros se muestran como candidatos efectivos como catalizadores soportados [14] y muestran

varias ventajas como su bajo costo, sus preparaciones simples, su compatibilidad ambiental, y la generación de productos de gran pureza, con muy buenos rendimientos y en tiempos breves de reacción. Por ejemplo, se han estudiado como catalizadores el alginato [15], la gelatina [16], el almidón, [17], los derivados del quitosano [18] y la celulosa. Esta última resulta ser uno de los biopolímeros más abundantes del planeta y fue investigada durante décadas como recurso material biodegradable y renovable [19].

Las propiedades únicas hacen de la celulosa una alternativa interesante como soporte de funciones químicas que sirvan de catalizador. Uno de los más destacados es la celulosa sulfúrica (CS), la cual se ha probado en diversos tipos de reacciones [20, 21] entre las cuales se incluye la transesterificación en la producción de biodiesel [22]

En el presente trabajo se presenta la extracción de celulosa a partir de materia prima vegetal, la funcionalización de la misma para obtener celulosa sulfúrica (figura 1), y el uso de ésta como catalizador ácido heterogéneo en la conversión de AL en levulinato de etilo.

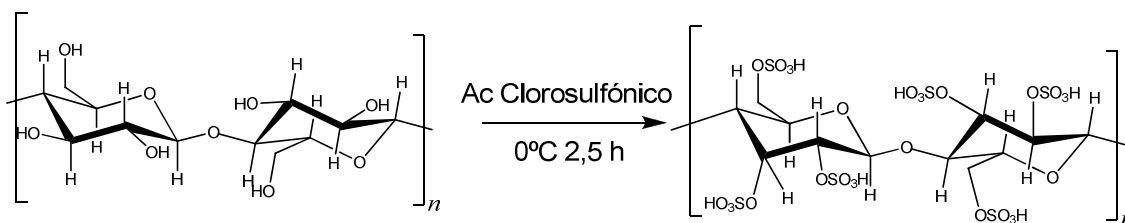


Figura 1 – Preparación de la celulosa sulfúrica

Resultados

Extracción de celulosa: Se llevó a cabo a partir de tallos secados a 100°C de Cola se zorro (*Cortaderia Selloana*). Se pesaron 5 g de tallos trozados y se lo trató con una mezcla de H₂O:H₂O₂ (1:1) (se utilizó H₂O₂ de 100 volúmenes) y 200 mg de catalizador ácido (HPA) a reflujo y con agitación durante 24 h. El sólido blanco obtenido se filtró y lavó varias veces con agua y se secó en horno a 40°C.

Preparación de la celulosa sulfúrica (CSA): Se agitó magnéticamente una mezcla de 5 g de celulosa en 20 ml de hexano, a la que se agregó 1 g de ácido clorosulfónico gota a gota a 0°C durante 2 horas en atmósfera inerte. Luego de 2,5 h de agitar la mezcla a reflujo, la misma se filtró y lavó con acetonitrilo, y finalmente se secó a temperatura ambiente.

Evaluación catalítica: La celulosa sulfúrica preparada se utilizó como catalizador en la reacción de ácido levulínico y etanol de diferente proporción. La misma se llevó a cabo a diferentes temperaturas y con distinta cantidad de catalizador. Luego de finalizada la reacción se separó el catalizador por filtración y se cuantificaron los productos por cromatografía gaseosa.

En la Figura 2 se observan los resultados de la reacción utilizando diferentes catalizadores.

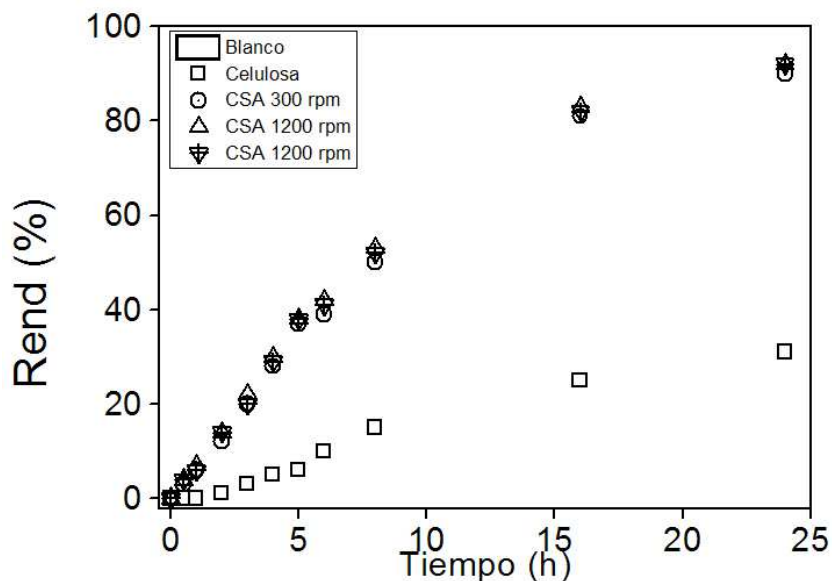


Figura 2. Seguimiento de la esterificación de AL con etanol. Condiciones: 5 mmol de AL, 50 mmol EtOH, 0,1 mg catalizador, 80 °C y 24 h.

También se estudió el efecto de la temperatura a 50, 60, 70 y 80 °C, usando 100 mg de CSA durante 24 horas y una relación molar 10:1. Figura 3.

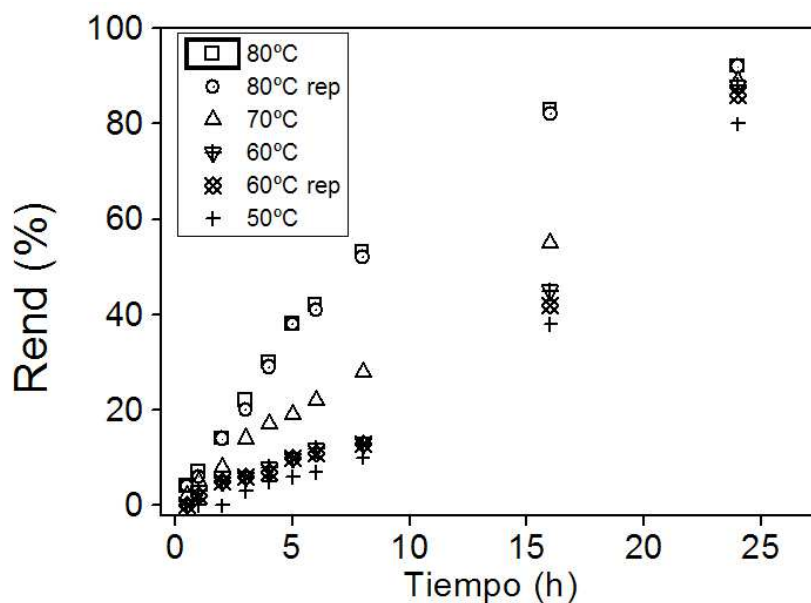


Figura 3. Comparación de la esterificación de AL con etanol a diferentes temperaturas.

Además, se optimizó la cantidad de catalizador, ensayando diferentes cantidades de CSA en la esterificación del AL. Figura 4.

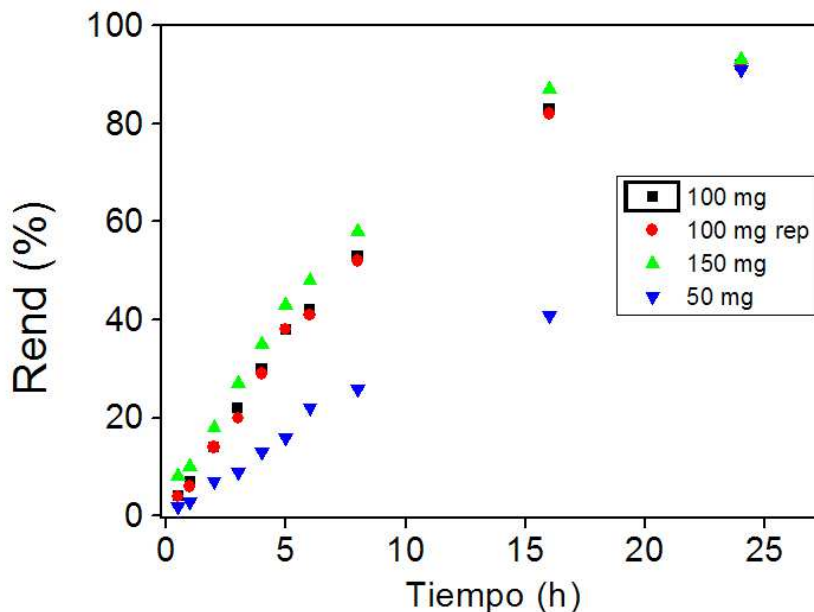


Figura 4. Comparación de la cantidad de mg de CSA como catalizador.

Finalmente, se analizó el efecto de la relación molar entre ambos reactivos. Figura 5

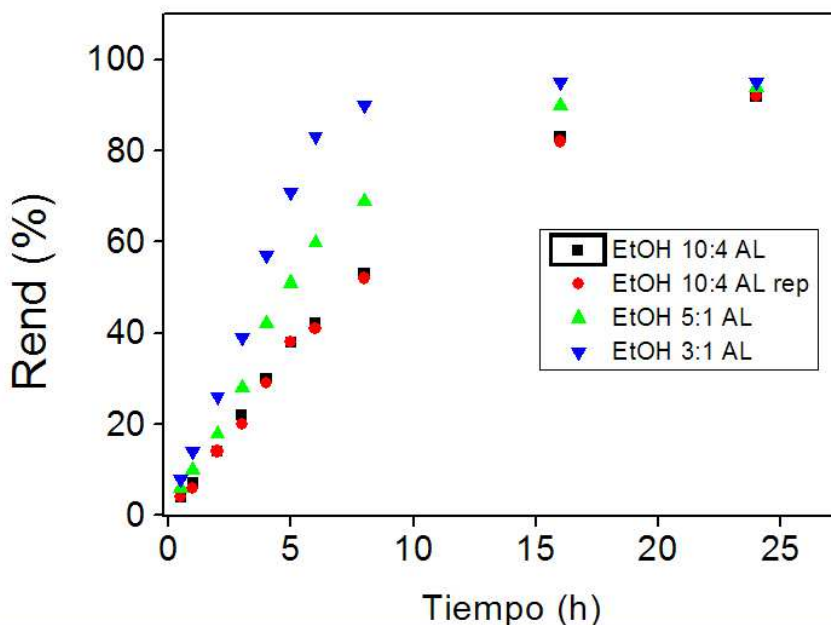


Figura 5 Resultados de la esterificación a partir de diferentes relaciones molares EtOH:LA.

Los resultados obtenidos, muestran un mayor rendimiento de 92% cuando se utiliza CSA en lugar de celulosa (31%). En lo que respecta a la temperatura de reacción, se observa una lógica mejora en el rendimiento cuando la temperatura es mayor. A 80°C el mismo alcanzó 92%. El aumento de 100 a 150 mg en la cantidad de catalizador también muestra una mejora, aunque la misma no es sustancial. En lo que respecta a la relación AL:etanol, puede verse que los resultados óptimos se alcanzan con una relación molar 1:3.

Finalmente, se realizaron estudios en las condiciones optimizadas, para analizar la posibilidad de reuso del catalizador. Para ello se reutilizó cuatro veces el mismo catalizador (separado por centrifugación, lavado con etanol y secado), observándose variaciones menores en los rendimientos de las reacciones. Los resultados se muestran en la Figura 6.

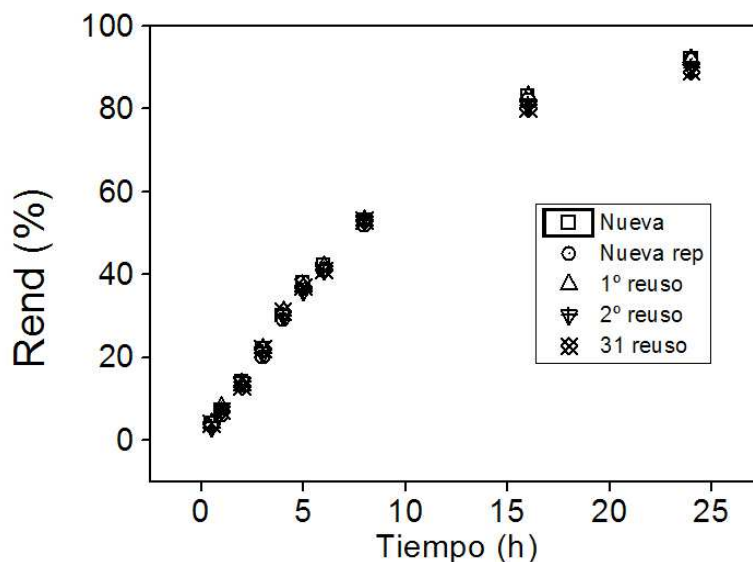


Figura 6. Resultados del reuso de CAS como catalizador en la esterificación del LA.

Conclusiones

La celulosa sulfúrica es un derivado que puede obtenerse de biomasa, que resulta ser un catalizador ácido eficiente y ambientalmente compatible en la síntesis de levulinato de etilo mediante la esterificación del ácido levulínico con etanol. Para la misma se logran reacciones a baja temperatura, con rendimientos superiores al 90% y en condiciones que permiten la recuperación y reutilización del catalizador. De esta manera se describe un procedimiento simple, económico y ambientalmente amigable, que utiliza sustancias un catalizador ácido no corrosivo, recuperable y reutilizable.

Referencias

1. Rinaldi R, Schuth F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass. *Energy & Environmental Science* 2009,2:610-626.
2. Hayes DJ. An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. *Catalysis Today* 2009,145:138-151.
3. Christensen E, Williams A, Paul S, Burton S, McCormick RL. Properties and Performance of Levulinate Esters as Diesel Blend Components. *Energy & Fuels* 2011,25:5422-5428.
4. Zavozin AG, Kravchenko NE, Ignat'ev NV, Zlotin SG. Variation in the regioselectivity of levulinic acid bromination in ionic liquids. *Tetrahedron Letters* 2010,51:545-547.
5. Hegner J, Pereira KC, DeBoef B, Lucht BL. Conversion of cellulose to glucose and levulinic acid via solid-supported acid catalysis. *Tetrahedron Letters* 2010,51:2356-2358.
6. Unlu D, Ilgen O, Hilmioglu ND. Biodiesel additive ethyl levulinate synthesis by catalytic membrane: SO₄²⁻/ZrO₂ loaded hydroxyethyl cellulose. *Chemical Engineering Journal* 2016,302:260-268.



7. Pasquale G, Vázquez P, Romanelli G, Baronetti G. Catalytic upgrading of levulinic acid to ethyl levulinate using reusable silica-included Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst. *Catalysis Communications* 2012,18:115-120.
8. Pileidis FD, Tabassum M, Coutts S, Titirici M-M. Esterification of levulinic acid into ethyl levulinate catalysed by sulfonated hydrothermal carbons. *Chinese Journal of Catalysis* 2014,35:929-936.
9. Fernandes DR, Rocha AS, Mai EF, Mota CJA, Teixeira da Silva V. Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2012,425-426:199-204.
10. Tejero MA, Ramírez E, Fité C, Tejero J, Cunill F. Esterification of levulinic acid with butanol over ion exchange resins. *Applied Catalysis A: General* 2016,517:56-66.
11. Kuwahara Y, Kaburagi W, Nemoto K, Fujitani T. Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated Si-doped ZrO₂ solid acid catalyst: Study of the structure–activity relationships. *Applied Catalysis A: General* 2014,476:186-196.
12. Melero JA, Morales G, Iglesias J, Paniagua M, Hernández B, Penedo S. Efficient conversion of levulinic acid into alkyl levulinates catalyzed by sulfonic mesostructured silicas. *Applied Catalysis A: General* 2013,466:116-122.
13. Oliveira BL, Teixeira da Silva V. Sulfonated carbon nanotubes as catalysts for the conversion of levulinic acid into ethyl levulinate. *Catalysis Today* 2014,234:257-263.
14. Breslow R. Biomimetic control of chemical selectivity. *Accounts of Chemical Research* 1980,13:170-177.
15. Wei W-L, Zhu H-Y, Zhao C-L, Huang M-Y, Jiang Y-Y. Asymmetric hydrogenation of furfuryl alcohol catalyzed by a biopolymer–metal complex, silica-supported alginic acid–amino acid–Pt complex. *Reactive and Functional Polymers* 2004,59:33-39.
16. Crechio C, Ruggiero P., R. Pizzigallo MD. Polyphenoloxidases immobilized in organic gels: Properties and applications in the detoxification of aromatic compounds. *Biotechnology and Bioengineering* 1995,48:585-591.
17. Huang K, Xue L, Hu Y-C, Huang M-Y, Jiang Y-Y. Catalytic behaviors of silica-supported starch–polysulfosiloxane–Pt complexes in asymmetric hydrogenation of 4-methyl-2-pentanone. *Reactive and Functional Polymers* 2002,50:199-203.
18. Guibal E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. *Progress in Polymer Science* 2005,30:71-109.
19. Dieter K, Brigitte H, Hans Peter F, Andreas B. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition* 2005,44:3358-3393.
20. Shaabani A, Maleki A. Cellulose sulfuric acid as a bio-supported and recyclable solid acid catalyst for the one-pot three-component synthesis of α -amino nitriles. *Applied Catalysis A: General* 2007,331:149-151.
21. Shaabani A, Rahmati A, Badri Z. Sulfonated cellulose and starch: New biodegradable and renewable solid acid catalysts for efficient synthesis of quinolines. *Catalysis Communications* 2008,9:13-16.
22. Savaliya ML, Dholakiya BZ. Cellulose Sulfuric Acid Catalyzed Esterification of Biodiesel Derived Raw Glycerol to Medium Chain Triglyceride: The Dual Advantage. *Catalysis Letters* 2014,144:1399-1406.

PREPARACIÓN SUSTENTABLE DE FLAVANONA Y ESTUDIO DE SU EFECTO REPELENTE SOBRE EL PULGÓN DE LA PAPA EN PLANTAS DE LECHUGA

Florencia Barberis¹, Erica Tocho¹, María Silvia Tacaliti¹, *, Cecilia Margaría¹, Mónica Ricci¹, Diego M. Ruiz¹ y Gustavo P. Romanelli^{1,2}.

1 Centro de Investigación en Sanidad Vegetal (CISaV). Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales (UNLP). Calle 60 y 119 S/N B1900XXX, La Plata, Provincia de Buenos Aires, Argentina. ericatocho@yahoo.com.ar, msilviatacaliti@yahoo.com.ar

2 Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J. J. Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT-CONICET. Calles 47 N° 257, B1900AJK La Plata, Argentina.

Introducción

Las Flavanonas, son un grupo de compuestos de la familia de los flavonoides, cuya estructura posee un esqueleto de 2-fenil-4-cromona. En muchas sustancias de origen natural se han identificado este tipo de moléculas, las cuales han mostrado un amplio espectro de actividades biológicas, entre ellas anti-oxidante, anti-cancerígena, anti-VIH, anti-hipertensiva, y anti-inflamatoria [1].

El control químico es el principal método para el control de plagas en horticultura y a menudo implica la aplicación de grandes cantidades de sustancias químicas nocivas para el ambiente. Para ello, se buscan compuestos que sean eficaces para la plaga que se quiere controlar, pero inocuos para el hombre y el ambiente.

Entre los metabolitos secundarios, los flavonoides presentes en las plantas han mostrado diversas propiedades como la regulación de la oviposición y la alimentación de algunos insectos. Además de su función protectora contra insectos herbívoros, también se relacionó a los flavonoides con la resistencia a patógenos, la interacción simbiótica con microorganismos, y las interacciones alelopáticas con otras plantas [2].

El pulgón de la papa, *Aulacorthum solana*, se presenta de manera ocasional en el cultivo de lechuga, sin embargo, es una especie muy polífaga. Su carácter de plaga se debe a los daños directos provocados por su alimentación [3].

En lo que respecta a su preparación, las flavanonas habitualmente se obtienen mediante la ciclación de 2-hidroxichalcona en medio ácido fuerte, y éstas a su vez, se pueden preparar a partir de sustratos más básicos como una 2-hidroxiacetofenona y un benzaldehído en medio alcalino. El mayor inconveniente de este tipo de técnicas es el uso de ácidos minerales y solventes en grandes cantidades, y la aplicación de técnicas que involucran reacciones de una duración extremadamente larga en el tiempo [4,5].

La búsqueda de técnicas más amigables con el medioambiente es uno de los aspectos actuales de la química se ha basado en el desarrollo y aplicación de una serie de enunciados tendientes a la prevención de la contaminación, y la reducción de la aplicación de energía [6].

Dentro de las propuestas metodológicas verdes, el uso de heteropoliácidos (HPA) sólidos resulta además práctico a causa de sus propiedades ácidas y por tratarse de una catálisis de tipo heterogénea.

En el presente trabajo se informa un procedimiento de bajo impacto ambiental para la síntesis de flavanona en ausencia de solvente empleando el catalizador heteropoliácido $H_{14}[NaP_5W_{29}MoO_{110}]$ (AP) con estructura tipo Preyssler (Figura 1) [7]. El producto se empleó para evaluar la potencial actividad como plaguicida de áfidos en cultivo de lechuga. Para ello se determinó el efecto fitotóxico de la aplicación de flavanona en plantas de lechuga y la actividad insecticida a través de bioensayos de selección.

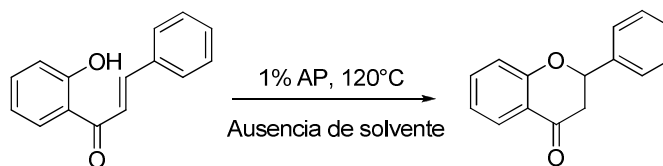


Figura 1: Síntesis de flavanona

Resultados

Síntesis de la flavanona: se llevó a cabo mediante un procedimiento que incluye el uso del un catalizador sólido reciclable $H_{14}[NaP_5W_{29}MoO_{110}]$. La reacción de ciclodeshidratación de 2-hidroxichalcona se llevó a cabo en ausencia de solvente (Esquema 1). Se estudiaron diferentes condiciones de reacción, analizando el efecto de la temperatura, la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción. Las condiciones óptimas para la síntesis de flavanona se obtienen a $120^{\circ}C$, en ausencia de solvente, empleando un 1% en milimol de AP, en un período de tiempo de 120 minutos. En tales condiciones se obtiene un rendimiento del 83%, libre de productos secundarios. El catalizador utilizado pudo recuperarse y reutilizarse sin apreciable pérdida de la actividad catalítica.

Bioensayo de fitotoxicidad: Se evaluó el efecto fitotóxico de la flavanona sobre el crecimiento en plántulas de lechuga criolla, variedad gallega. En el estado de 4-5 hojas verdaderas se realizó la aplicación foliar con las distintas diluciones, mediante pulverización manual. Se realizaron dos repeticiones por tratamiento de 10 plantas cada uno. A los 15 días de la aspersión se evaluaron visualmente síntomas de fitotoxicidad tales como enanismo, marchitamiento, clorosis, entre otros. Se determinó el contenido de clorofila (Ccl) con un medidor automático SPAD-502 Minolta (Milton Keynes) en la última hoja de cada planta. Luego fueron cortadas por la base y secadas en estufa a $65^{\circ}C$ durante 72 h para determinar el peso seco (PS).

No se observaron visualmente síntomas de fitotoxicidad en las plantas tratadas con flavanona.

La determinación del Ccl realizado con el SPAD no dió diferencias significativas entre los tratamientos probados y el control. ($F= 1,856$; $g.l=5$; $p= 0,107500$). Esto indicaría que la flavanona no produce síntomas cloróticos manteniendo el verdor en las hojas. En tanto el PS tampoco se vió afectado por la presencia del compuesto estudiado ($F= 1,4454$; $g.=5$; $p= 0,222451$). Dichos resultados evidencian que la flavanona no afecta el crecimiento y el desarrollo de las platas de lechuga.

Bioensayo de selección: Se usaron discos de 2 cm de diámetro que fueron inmersos durante 10 segundos en las distintas soluciones de flavanona. Para evaluar el efecto del disolvente se contrastó un disco con acetona y el control con agua. Una vez secos, los discos fueron ubicados en cajas de Petri enfrentados sobre papel de filtro humedecido. En la parte opuesta fueron ubicadas diez hembras ápteras adultas. A las 24 y 48 h se contó el número de pulgones en cada disco y alrededores. Los datos fueron expresados como Índice de Repelencia= (tratados-control)/ (tratados+control)) que varía entre 1 correspondiendo al máximo de atracción, -1 el máximo de repelencia y 0 indistinto [6]. Los datos obtenidos fueron analizados estadísticamente.

El ensayo de repelencia no mostró diferencias significativas ($F= 1,185937$; $g.l= 4$ $p= 0,347219$). Este ensayo no permitiría diferenciar el comportamiento de atracción o repelencia de la flavanona sobre el pulgón de la papa. El método de selección realizado en ambientes pequeños, cerrados y sin ventilación, como son las cajas de Petri, podría generar aromas o sustancias volátiles que distorsionan el comportamiento

selectivo del insecto. Para evitar esto, podría utilizarse un recipiente de mayor tamaño y con ventilación, para que haya circulación de aire y las sustancias gaseosas producidas no permanezcan confinadas.

Conclusiones

Se desarrolló un método catalítico sencillo para la preparación de flavanona por ciclodeshidratación de 2-hidroxichalcona en condiciones libres de disolvente. El procedimiento cuenta con un bajo impacto ambiental, alto rendimiento, alta selectividad, tiempos cortos de reacción y un catalizador que puede ser reutilizado directamente después de su separación.

A partir de este método se pudo obtener flavanona que demostró no provocar síntomas de fitotoxicidad en las plantas. Los estudios continúan en relación al efecto repelente y attractante sobre el pulgón.

Referencias

- [1] Kumar, S. ; Pandey, A. K.. "Chemistry and Biological Activities of Flavonoids: An Overview". *Scientific World Journal*. 2013; **2013**, 162750.
- [2] Mierziak J., Kostyn K., Kulma A. Flavonoids as Important Molecules of Plant Interactions with the Environment. *Molecules*, 19, **2014**, 16240-16265.
- [3] Sola S. "Pulgones grandes: Macrosiphumeuphorbiae y Aulacorthumsolani". *Revista Cajamar*, 12. **2015**. En:
<https://www.cajamar.es/pdf/bd/agroalimentario/innovacion/investigacion/documentos-y-programas/012-pulgones-1446548205.pdf>. Último acceso: Diciembre de 2018.
- [4] Kulkarni, P.; Wagh, P.; Zubaidha, P. "An Improved and Eco-Friendly Method for the Synthesis of Flavanone by the Cyclization of 2'-Hydroxy Chalcone using Methane Sulphonic Acid as Catalyst". *Chemistry Journal*, 2, **2012**, 106-110.
- [5] Attarde, M.; Vora, A.; Varghese, A.; Kachwala, Y. "Synthesis and evaluation of chalcone derivatives for its alpha amylase inhibitory activity". *Organic Chemistry An Indian Journal*, 10, **2014**, 192-204.
- [6] Anastas, P.T.; Bartlett, L.B.; Kirchoff, M.M.; Williamson, T.C. "The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry". *Catal. Today* 55, **2000**, 11-22.
- [7] Bamoharram, F.F., Heravi, M.M., Roshani, M., Jahangir, M., Gharib, A., "Preyssler catalyst, [NaP5W3O11]14-: a green, efficient and reusable catalyst for esterification of salicylic acid with aliphatic and benzylic alcohols". *Appl. Catal. A Gen.* 302, **2006**. 42-47.
- [8] Alzogaray R.V.; Sfara, A.; Moretti; Zerba, E; "Behavioural and toxicological responses of *Blattellagermanica* (Dictyoptera: Blattellidae) to monoterpenes" *Eur. J. Entomol.* 110, **2013**., 247-252.

**OBTENCIÓN DE DIHIDROXIACETONA POR OXIDACIÓN DE GLICEROL
UTILIZANDO CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADOS EN CARBÓN Y
MODIFICADOS POR ESTAÑO**

María L. Faroppa^{1*}, Catalina Rouillet¹, Andrea B. Merlo^{1,2}, Mónica L. Casella^{1,2}

1 UNNOBA, Sarmiento y Newbery (6000) Junín, Bs. As.

2 CINDECA (CCT CONICET –La Plata y UNLP) 47 N°257 (1900) La Plata, Bs. As.

[*mlfaroppa@phargen.com.ar](mailto:mlfaroppa@phargen.com.ar)

Palabras Clave: Glicerol, oxidación, Platino-Estaño, Carbón, Peróxido de hidrogeno

Introducción

La demanda de biodiesel ha crecido continuamente y se prevé que prospere en los próximos años, debido a la creciente disminución en las reservas de combustibles fósiles [1]. El glicerol (GLY) se obtiene como subproducto principal (~ 10% en peso) en la producción de biodiesel [2]. Cuando es de alta pureza, el glicerol es un producto industrial de elevada importancia, encontrando aplicaciones en las industrias alimenticia, farmacéutica, cosmética, etc. Sin embargo, la refinación del glicerol crudo es costosa y depende de la economía de la escala de producción y/o de las facilidades disponibles para su purificación [3]. A partir de la oxidación del glicerol, se pueden obtener diversos productos químicos prometedores, como por ejemplo dihidroxiacetona (DHA), gliceraldehído (GlyAld), ácido glicérico (GlyAc), ácido tartrónico (TA), ácido glicólico, etc.

Así la oxidación catalítica heterogénea del glicerol se presenta como una alternativa ambientalmente amigable para lograr la obtención de algunos de estos productos selectivamente [4], ya que estas reacciones se realizan a bajas temperaturas y no utilizan condiciones de pH extremas. Esta reacción se realiza en fase líquida, empleando catalizadores heterogéneos y aire, oxígeno o peróxido de hidrógeno, en condiciones suaves de presión, temperatura y control de pH.

Se han investigado partículas de paladio, platino y oro en diversos materiales utilizados como soporte que han oxidado el grupo hidroxilo primario de glicerol para obtener ácido glicérico [5,6]. Además, los catalizadores bimetalicos tales como Pt-Bi [7,8] y Au-Pt [9] se han mencionado como catalizadores selectivos para la formación de dihidroxiacetona.

En el presente trabajo, se plantea obtener dihidroxiacetona utilizando catalizadores de Pt modificados por estaño y soportados en carbón. El estaño fue agregado selectivamente sobre el Pt utilizando técnicas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/S).

Experimental

El catalizador monometálico 1%Pt/Carbón fue preparado según la metodología descrita en referencias[10].

Preparación de catalizadores bimetalicos a partir del catalizador 1%Pt/Carbón: fueron preparados a través de reacciones superficiales controladas, empleando técnicas derivadas de la QOMS/M. Se utilizó n-heptano como solvente y bajo una corriente de H₂ a 90°C se hizo reaccionar la cantidad justa de SnBu₄ para obtener las relaciones 0,4 y 0,8 de Sn/Pt. Luego de transcurrido el tiempo de reacción el

catalizador se lavó con tres porciones de n-heptano en corriente de N_2 , durante 30 min cada vez. Posteriormente, se secó a $105^\circ C$ en corriente de N_2 . Por último, se volvió a reducir con el mismo procedimiento que en el primer paso.

Caracterización de los catalizadores

El contenido de Pt y Sn de los catalizadores fue determinado por absorción atómica en un espectrofotómetro Varian AA 240. Los catalizadores fueron analizados por Reducción a Temperatura Programada (TPR), según referencia [10].

Actividad catalítica

Para la determinación de la actividad catalítica se realizaron reacciones de oxidación de glicerol en fase líquida. Se llevó a cabo a presión atmosférica en un reactor de vidrio de 250mL con una agitación de 600 rpm, y a una temperatura de $60^\circ C$. En el reactor se coloca glicerina cuya relación Gly/Pt=4000, pH inicial 5 y una cantidad de H_2O_2 suficiente como para obtener 10 vol de O_2 . La conversión y las selectividades se determinaron según referencias [10].

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores

Se determinó el contenido metálico de los catalizadores por Absorción Atómica obteniéndose los resultados que se presentan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Composición de los catalizadores.

Catalizador	% Pt	% Sn
1%Pt/C	1,05	-
PtSn _{0,4} /C	1,05	0,39
PtSn _{0,8} /C	1,05	0,79

En el análisis de TPR del catalizador monometálico (no presentado) se pudo observar una señal de consumo de H_2 alrededor de los $280^\circ C$ que fue asignada a la reducción de especies de Pt. En los catalizadores bimetalicos, en el rango de temperatura entre $350^\circ C$ y $500^\circ C$ se observó un ancho pico de consumo de H_2 , que podría asignarse a la reducción de Sn (II,IV). Teniendo en cuenta que la reducción de los óxidos de estaño másicos ocurre a temperaturas por encima de los $650^\circ C$, el corrimiento de ésta señal es indicativo de una fuerte interacción entre Pt y Sn. Finalmente el consumo de H_2 que comienza a partir de los $500^\circ C$, es generalmente asociado a la formación de metano por reducción del carbón del soporte.

Actividad catalítica

En la **Tabla 2** pueden observarse los resultados de conversión de GLY de todos los catalizadores y sus respectivas selectividades.

Tabla 2. Resultados de conversión y selectividad en la oxidación de glicerol

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad				
		DHA	GlyAc	TA	GlyAld	Otros
1%Pt/C	37,0	26,0	57,1	1,7	0,3	14,9
PtSn _{0,4} /C	36,3	96,9	1,9	1,2	-	-
PtSn _{0,8} /C	20,1	92,3	5,2	2,1	-	0,4

El catalizador monometálico de Pt mostró una moderada actividad, siendo el principal producto obtenido el ácido glicérico. En concordancia con lo publicado en la bibliografía, este catalizador dirige la oxidación hacia el C primario. Con los catalizadores bimetálicos Pt:Sn se observó que la presencia de Sn mejora notablemente la selectividad hacia DHA, obteniéndose el mejor resultado con el catalizador de relación Sn/Pt=0,4. Este sistema mantiene la actividad del catalizador monometálico, pero logra una selectividad superior al 96% a DHA. Un posterior aumento en el contenido de Sn, si bien mantiene la selectividad a DHA resulta menos activo, probablemente por bloqueo de la superficie del Pt por parte del Sn.

Como conclusión, puede decirse que la adición de estaño mediante técnicas de la QOMS/M permite obtener un sistema catalítico que conduce selectivamente a la obtención del producto deseado, dihidroxiacetona.

Referencias

- [1] Biofuels International; Horseshoe Media: London, 2008; Vol. 2, p1. (<http://www.biofuels-news.com>)
- [2] M. A. Dasari, P-P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, Appl. Catal. A: Gen. 281 (2005) 225–231
- [3] N. Pachauri, B. He, 2006 ASABE Annual International Meeting, Portland, Oregon, USA, 9-12 July 2006, Paper N° 066223
- [4] S. Gil, M. Marchena, C. M. Fernández, L. Sánchez-Silva, A. Romero, J. L. Valverde, Applied Catalysis A General 450 (2013) 189–203
- [5] Demirel, S.; Kern, P.; Lucas, M.; Claus, P. Catal. Today 122 (2007), 292.
- [6] Demirel-Gülden, S.; Lucas, M.; Claus, P. Catal. Today 166 (2005), 102-103.
- [7] Brandner, A.; Lehnert, K.; Bienholz, A.; Lucas, M.; Claus, P. Top. Catal. 52 (2009), 278
- [8] Garcia, R.; Besson, M.; Gallezot, P. Appl. Catal. A., 127 (1995), 165.
- [9] Demirel, S.; Lehnert, K.; Lucas, M.; Claus, P. Appl. Catal., B 70 (2007), 637.
- [10] Faroppa M., Musci J., Chiosso M., Caggiano C., Bideberripe H., García Fierro J., Siri G., Casella M., Chinese Journal of Catalysis 37 (2016) 1982–1990.

SINTESIS DE CROMENO-PIRROLES MEDIANTE EL USO DE UN CATALIZADOR BIFUNCIONAL BASADO EN EL HETEROPOLIÁCIDO TIPO PREYSSLER

Omar M. Portilla-Zúñiga, Ángel G. Sathicq y Gustavo P. Romanelli

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA-CCT La Plata-CONICET), Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 No 257, B1900AJK La Plata, Argentina; ommipz@gmail.com

INTRODUCCIÓN

El ácido de Preyssler ($H_{14}NaP_5W_{30}O_{110}$, PW y $H_{14}NaP_5W_{29}MoO_{110}$, PWMo) [1] es un catalizador altamente activo y selectivo para la síntesis de pirroles mediante la reacción de Paal-Knorr [2, 3]; tanto en su condición de catalizador másico como soportándose por impregnación húmeda sobre alúmina (Catalox SBa-90®, SASOL). Cuando el heteropoliácido se soporta por impregnación sobre alúmina, el material obtenido cuenta con las propiedades básicas de la alúmina y también las ácidas de los heteropolicompuestos. Por lo que, es de esperarse un comportamiento bifuncional del catalizador como ácido y como base [4]. En el presente trabajo se informa la síntesis multicomponente de cromeno-pirroles (Figura 1) usando los catalizadores bifuncionales obtenidos.

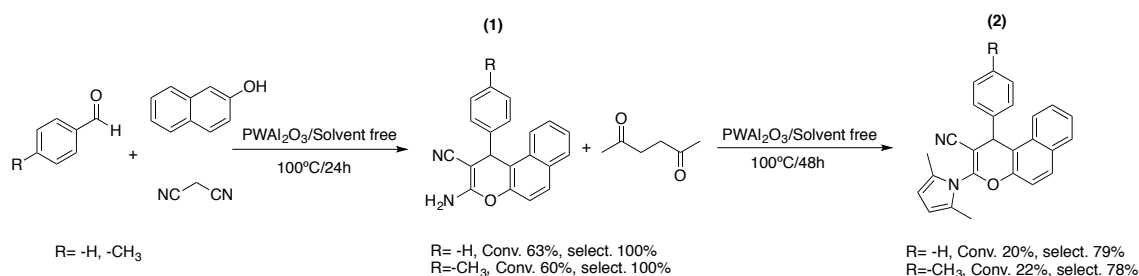


Figura 1. Síntesis multicomponente de cromeno-pirroles.

METODOLOGÍA

Síntesis de ácidos de Preyssler $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ (PW) y $H_{14}[NaP_5W_{29}MoO_{110}]$ (PWMo), fueron obtenidos siguiendo la metodología de síntesis hidrotérmica [3,5].

Síntesis de catalizadores de Preyssler soportados en alúmina, una solución de 0.3 g de PW (o PWMo) en 6 mL de agua se añadió con agitación constante a 3 g del soporte Catalox SBa-90®. La mezcla se agitó a 1000 rpm por 3 h a temperatura ambiente. El sólido resultante se secó al vacío durante 24 h. Y los catalizadores se nombraron como PW(10%)/Al₂O₃ y PWMo(10%)/Al₂O₃.

Optimización de la reacción de Paal - Knorr, Como reacción de prueba se realizó la condensación entre 2,5-hexanodiona (1mmol) y 4-metilanilina (p-toluidina) (1mmol) (Figura 2) modificando tiempo, cantidad de catalizador, temperatura y relación de reactivos [3].

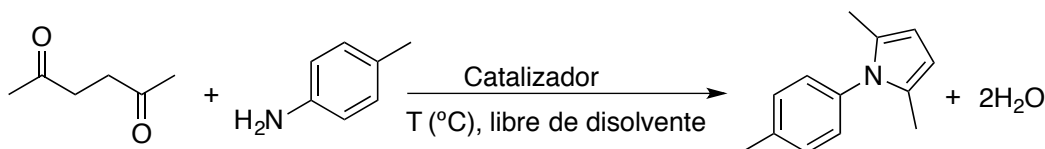


Figura 2. Reacción de prueba para la optimización de la reacción de Paal-Knorr usando heteropoliácidos.

Síntesis de derivados cromeno-pirrol, la síntesis multicomponente de los 2-amino-3-ciano-4*H*-cromenos se llevó a cabo según la literatura [6] usando los catalizadores obtenidos (100 mg). Después de constatar por cromatografía en capa fina la desaparición de benzaldehído en el proceso se agregó 2,5-hexanodiona (5mmol) al crudo de reacción en las condiciones de temperatura óptimas encontradas para la reacción de prueba [3]. El producto se purifica mediante cromatografía en columna.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las mediciones de acidez para la serie de materiales utilizados mediante titulación potenciométrica muestran que los materiales soportados son menos ácidos que los ácidos libres, pero mayores que para el soporte (tabla 1).

Tabla 1. Potencial inicial del electrodo E_i para los materiales usados.

Catalizador	E_i (U/mV)
PW	779
PWMo	657
PW(10%)/Al ₂ O ₃	497
PWMo(10%)/Al ₂ O ₃	452
Al ₂ O ₃	74

Aunque estos resultados indican que en los materiales existe acidez del tipo Brønsted, la naturaleza de los sitios ácidos se confirmó mediante espectroscopia FT-IR usando piridina como molécula sonda [7] (Figura 2, Figura 3).

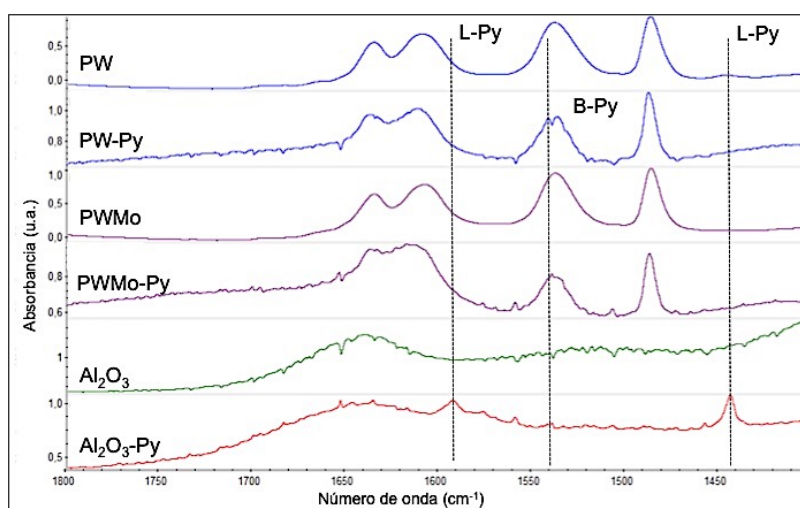


Figura 2. Espectro FT-IR de la adsorción de piridina sobre PW, PWMo y Al₂O₃ (Catalox SBa-90), L-Py, interacción punto Lewis-piridina; B-Py, punto interacción Brønsted-piridina.

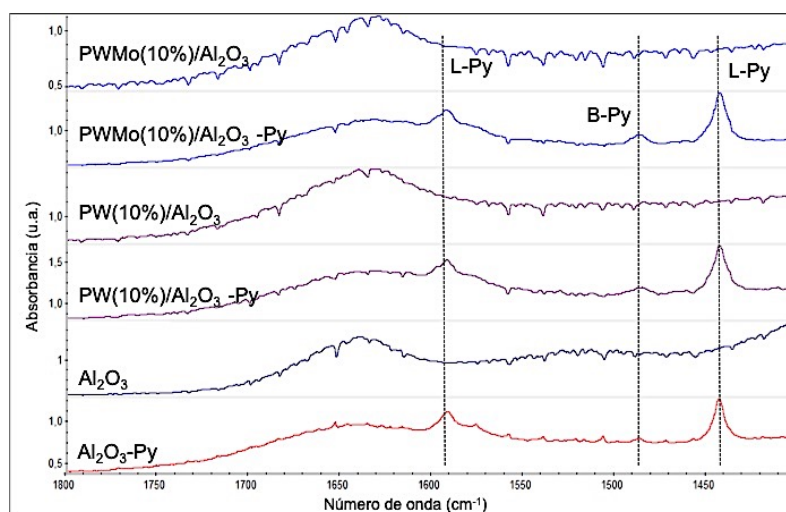


Figura 3. Espectro FT-IR de la adsorción de piridina sobre Al_2O_3 (Catalox SBA-90), $\text{PW}(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{PwMo}(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, L-Py, interacción punto Lewis-piridina; B-Py, interacción punto Brønsted-piridina.

Los catalizadores se probaron en la reacción entre *p*-toluidina y acetilacetona (Tabla 2). A pesar de que los rendimientos del producto usando el catalizador en estado puro son buenos, los catalizadores soportados ofrecen varias ventajas: como la fácil recuperación, la baja cantidad de catalizador, 4 mg de fase activa en comparación a 40 mg que deben usarse del catalizador másico y la facilidad para la reutilización del catalizador (El material puede ser usado hasta cuatro veces (tabla 2) con una pérdida mínima de actividad), mientras que, el catalizador másico se envenena en la primera reacción.

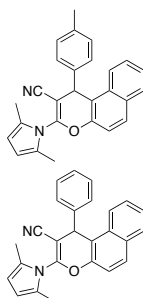
Tabla 2. Rendimiento de 2,5-dimetilpirrol usando los materiales obtenidos.

Prueba	Catalizador	Rendimientos ^a (%)
1	Ninguno	47
2	PW	98
3	PWMo	100
4	Al_2O_3	50
5	$\text{PW}(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$	85 (81, 80, 80) ^a
6	$\text{PwMo}(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$	78

*Condiciones de reacción: *p*-toluidina (1 mmol); acetilacetona (1 mmol); catalizador, 4 mg de fase activa; libre de disolvente; temperatura, 60°C; tiempo, t seguimiento por TLC (45 min); agitación constante. ^a El producto se purificó mediante cromatografía en columna y su pureza se controló mediante CG. ^b Reutilización del catalizador $\text{PW}(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La actuación como catalizadores bifuncionales de los nuevos materiales se probaron llevando a cabo la síntesis de pirroles derivados de 2-amino-3-ciano-4*H*-cromenos (Figura 1). El primer paso del proceso es una reacción multicomponente, la segunda etapa corresponde a la condensación del grupo amino de producto obtenido (1) con acetilacetona para obtener el cromeno-pirrol (2). La reacción exige para su primera etapa una base y para la segunda un ácido. El ácido puro no fue activo para la formación del cromeno y en el caso de la alúmina no produjo el pirrol. Utilizando los catalizadores soportados se obtuvieron dos productos (Figura 4) identificados

mediante HPLC-MS. Debido a su inestabilidad los productos no pudieron ser aislados para su caracterización mediante RMN.



3-(2,5-Dimetil-1H-pirrol-1-il)-1-(p-tolil)-1H-benzo[f]cromeno-2-carbonitrilo:
MS (m/z, %) 391 ([M-H]⁺, 20), 390.9 (100), 359.1 (40), 331.0 (40), 312.9 (80),
170.6 (20), 126.9 (30).

3-(2,5-Dimetil-1H-pirrol-1-il)-1-fenil-1H-benzo[f]cromeno-2-carbonitrilo:
MS (m/z, %) 377.0 ([M-H]⁺, 25), 376.0 (100), 348.0 (100), 331.0 (20), 298.8 (70),
291.1 (30), 278.9 (30), 126.7 (20), 105.0 (50)

Figura 4. Espectros de masas de los derivados cromeno-pirrol sintetizados.

CONCLUSIÓN

Los catalizadores PW, PWMo, PW(10%)/Al₂O₃ y PWMo(10%)/Al₂O₃ mostraron ser eficaces para la síntesis de pirroles siguiendo la metodología de Paal-Knorr. Los derivados soportados sobre alúmina exhiben además propiedades bifuncionales que se pueden aprovechar en la síntesis derivados de pirrol a partir de 2-amino-3-ciano-4H-cromenos.

REFERENCIAS

1. Arabi M, Amini MM, Abedini M, et al (2003). *J Mol Catal A Chem* 200:105–110. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(03\)00043-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00043-8).
2. Gharib A, Jahangir M, Scheeren J (2011). *Polish J Chem Technol* 13:70–73. <https://doi.org/10.2478/v10026-011-0027-4>.
3. Portilla-Zúñiga O, Sathicq Á, Martínez J, et al (2018). *Catalysts* 8:419. <https://doi.org/10.3390/catal8100419>.
4. Setoyama T (2006). *Catal Today* 116:250–262. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.031>.
5. Y. Jeannin, J. Martin-Frere, D.J. Choi, M.T. Pope (2007). *Inorganic Synthesis* 115–118. doi:10.1002/9780470132586.ch20
6. D. Habibi, A. Shamsian, *J. Chem. Res.* 37 (2013) 253–255. doi:10.3184/174751913X13639572643562.
7. Páez A, Rojas HA, Portilla O, et al (2017). *ChemCatChem* 9:3322–3329. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700457>.

ETERIFICACIÓN DE 5-HYDROXIMETILFURFURAL CATALIZADA POR ÁCIDOS DE PREYSSLER INCLUIDOS EN UNA MATRIZ DE SÍLICE

Omar M. Portilla-Zúñiga, Ángel G. Sathicq, Daniela I. Lick, Mónica L. Casella y
Gustavo P. Romanelli

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco"
(CINDECA-CCT La Plata-CONICET), Universidad Nacional de La Plata, Calle 47 No
257, B1900AJK La Plata, Argentina; ommipz@gmail.com

INTRODUCCIÓN

El 5-HMF cuenta con dos grupos funcionales susceptibles de modificación esto permite mediante diversas reacciones químicas, elevar su valor y convertirlo en diferentes moléculas plataforma. El grupo aldehído ha sido convertido por variadas reacciones en diversos compuestos donde destacan los que tienen actividad biológica [1]. En el caso del grupo hidroxilo las reacciones están acotadas a reacciones de esterificación y eterificación [2]. En este trabajo se optimizó la reacción entre *n*-butanol (*n*-BuOH) y 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) (Figura 1) con el objetivo de obtener su éter asimétrico de importancia como combustible y molécula plataforma; usando como catalizadores ácidos de Preyssler puros e incluidos en una matriz de sílice.

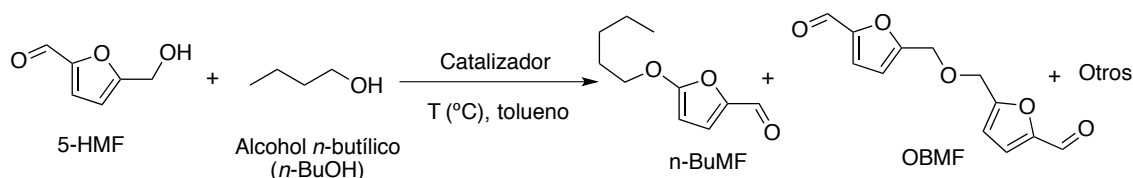


Figura 1. Reacción de eterificación de 5-HMF y *n*-BuOH.

METODOLOGÍA

Síntesis de ácidos de Preyssler $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ (PW) y $H_{14}[NaP_5W_{29}MoO_{110}]$ (PWMo), fueron obtenidos siguiendo la metodología de síntesis hidrotérmica [3,4].

Catalizadores incluidos en sílica $PW(12.5\%)\@SiO_2$, $PW(12.5\%)\@SiO_2$ y $PW(10\%)\@Al_2O_3$, Los ácidos de Preyssler fueron incluidos en una matriz de sílice siguiendo la metodología sol-gel reportada por nuestro laboratorio [5] en el caso de los derivados de alúmina se sustituyó el tetraetilortosilicato (TEOS) por isopropóxido de aluminio.

Pruebas catalíticas, La reacción se llevó a cabo usando 1 mmol de 5-HMF y 3 mmol de *n*-BuOH optimizando las siguientes condiciones: catalizador, carga de catalizador, medio de reacción, temperatura, tiempo y relación aldehído/alcohol.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se observan los resultados de la reacción usando tolueno como disolvente. La selectividad a *5-BuMF* de los catalizadores másicos es alta (tabla 1,

prueba 2 y 3). Sin embargo, el catalizador se envenena con productos secundarios perdiendo actividad. El hecho de que el catalizador se incluya en estos productos residuales dificulta su recuperación por métodos físicos sencillos. En caso de los catalizadores incluidos en sílice el mejor catalizador para la reacción es PWMo(12.5%)@SiO₂ (Tabla 2, prueba 5). La alúmina y la sílice sin heteropoliácidos (Tabla 1, prueba 6 y 7) no tienen actividad catalítica. Estos comportamientos se pueden explicar usando los valores de área específica (S_{BET}) y en la movilidad iónica de los protones de los ácidos de Preyssler representada en su fuerza ácida (U) [6].

Tabla 1. Actividad y descripción de los catalizadores usados en la reacción de esterificación entre 5-HMF y *n*-BuOH.

Prueba	Catalizador	Conversión	S _{5-BuMF}	S _{OBF}	S _{Otros}	U(mV)	S _{BET} (m ² /g)
1	Ninguno	0	---	---	---	---	---
2	PW	79	75	16	8	764	43
3	PWMo	57	56	39	4	793	46
4	PW(12.5%)@SiO ₂	52	29	19	51	291	356
5	PWMo(12.5%)@SiO ₂	88	73	26	0	309	448
6	SiO ₂	0	---	---	---	122	358
7	Al ₂ O ₃	0	---	---	---	69	199
8	PW(10%)@ Al ₂ O ₃	0	---	---	---	67	192

*Condiciones de reacción: 1h; 40 mg de catalizador; 5-HMF/*n*-BuOH 1:3; 2 mL de tolueno seco. **S_{5-BuMF}**: Selectividad a 5-BuMF **S_{OBF}**: Selectividad a OBF; **S_{Otros}**: Selectividad a otros compuestos; fuerza ácida (U), área específica (S_{BET}).

La dificultad de recuperación de las fases activas puras se relaciona con la fuerza ácida (Tabla 1, prueba 2 y 3). La mayor acidez genera una serie de subproductos entre los que destacan las huminas, polímeros que se originan por la resinificación del 5-HMF [7] y varios productos de su rotura [8] estas especies son comunes en medios fuertemente ácidos. La disminución de la acidez de los heteropoliácidos causada por su inclusión en sílice (Tabla 1, prueba 4 y 5) evita las reacciones secundarias por lo que los catalizadores pueden ser recuperados fácilmente y reusados. No obstante, entre ambos catalizadores incluidos existe una diferencia importante en la conversión y selectividad a *n*-BuMF.

El catalizador con mejor conversión y selectividad (PWMo(12.5%)@SiO₂) cuenta con una acidez cercana a la de su contraparte sin molibdeno, pero tiene una importante diferencia en el área superficial (Tabla 1, prueba 4 y 5) por lo que puede establecerse una relación entre la mayor área superficial y su comportamiento catalítico.

Los soportes SiO₃ y Al₂O₃ no son activos en la reacción, la alúmina y su derivado cuentan con un área superficial bastante baja en comparación a la sílice (tabla 1, pruebas 4-8) y a su vez, son las especies menos ácidas. Esto indica que los heteropoliácidos tienen un importante papel en el mecanismo de reacción aportando H⁺ al mecanismo. Es importante hacer notar que mientras con los demás catalizadores se obtienen varios productos secundarios, con PWMo(12.5%)@SiO₂ se produce *n*-BuMF y OBF ambos productos de interés que pueden ser aprovechados.

El estudio del tiempo y carga de catalizador permitió determinar que la reacción ocurre de manera óptima con 40 mg de PWMo(12.5%)@SiO₂ en 1 hora (Figura 2). Mientras que con el incremento en la temperatura por encima de 100°C se pierde la selectividad del proceso (Tabla 2).

Tabla 2. Efecto de la temperatura en la reacción de eterificación de 5-HMF con *n*-BuOH catalizada por PWMo(12.5%)@SiO₂.

Prueba	T (°C)	Conversión	S _{5-BuMF}	S _{OBF}	S _{Otros}
1	60	11	49	19	30
2	60 ^a	0	---	---	---
3	80	65	49	27	17
4	100	88	73	26	0
5	100 ^a	0	---	---	---
6	120	100	0	0	100

*Condiciones de reacción: 1h; 40 mg de catalizador; 5-HMF/*n*-BuOH 1:3; 2 mL de tolueno seco. **S_{5-BuMF}**: Selectividad a 5-BuMF **S_{OBF}**: Selectividad a OBF; **S_{Otros}**: Selectividad a otros compuestos. ^aEn ausencia de catalizador.

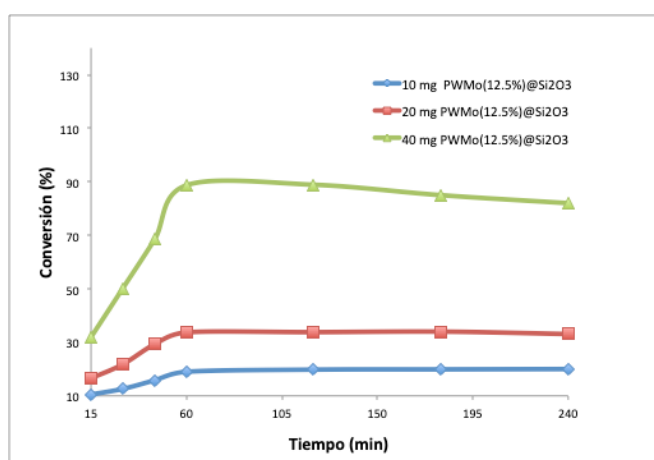


Figura 2. Relación entre el tiempo y la carga de catalizador para la reacción de eterificación de 5-HMF con *n*-BuOH catalizada por PWMo(12.5%)@SiO₂.

CONCLUSIÓN

Los heteropoliácidos (PWMo y PW) y sus contrapartes incluidas en sílice son activas como catalizadores en la eterificación de 5-HMF y *n*-BuOH. Siendo posible relacionar a partir de los resultados su fuerza ácida y el área superficial con la selectividad al producto *n*-BuMF.

REFERENCIAS

1. A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade, C.A.M. Afonso (2011). Green Chem. 13:75. doi:10.1039/c0gc00401d.
2. G.G. Xu, P.P. Pagare, M.S. Ghatge, R.P. Safo, et al (2017). Mol. Pharm. 14: 3499. doi:10.1021/acs.molpharmaceut.7b00553.
3. Portilla-Zúñiga O, Sathicq Á, Martínez J, et al (2018). Catalysts 8:419. doi:10.3390/catal8100419
4. Y. Jeannin, J. Martin-Frere, D.J. Choi, M.T. Pope (2007). Inorganic Synthesis 115–118. doi:10.1002/9780470132586.ch20



5. Á.G. Sathicq, D.M. Ruiz, T. Constantieux, J. Rodriguez, G.P. Romanelli (2014). *Synlett* 25:881. doi:10.1055/s-0033-1340845.
6. G.A. Tsigdinos, C.J. Hallada (1970) *Inorg. Chem.* 9:2488. doi:10.1021/ic50093a022.
7. K.J.J. Zeitsch, *The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products*, 2001. doi:10.1016/S1385-8947(00)00182-0.
8. M. Balakrishnan, E.R. Sacia, A.T. Bell (2012) *Green Chem.* 14:1626. doi:10.1039/c2gc35102a.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN NUEVO CATALIZADOR HETEROGÉNEO: CALIX[4]ARENO FUNCIONALIZADO CON GRUPOS SULFÓNICOS INCLUIDO EN UNA MATRIZ DE SÍLICE-TITANIA

María B. Colombo Migliorero^a, Sandra M. Bonilla Castañeda^b, Sergio A. Fernandes^b,
Valeria Palermo^a, Patricia G. Vázquez^a, Gustavo P. Romanelli^a

^aCentro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), 47 N° 257, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

^bGrupo de Química Supramolecular e Biomimética (GQSB), Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Campus Universitário, Avenida P.H. Rolfs, s/n, Viçosa, MG 36570-000, Brazil.

vpalermo@quimica.unlp.edu.ar

Introducción

Los calix[n]arenos son compuestos macrocíclicos integrados por n unidades fenólicas unidas por grupos metileno en las posiciones 2 y 6. En particular, los ácidos *p*-sulfónico calix[n]arenos han mostrado excelentes resultados como catalizadores en diversas reacciones de síntesis orgánica¹.

En el último tiempo, se estuvo estudiando el desarrollo de catalizadores heterogéneos constituidos por calix[n]arenos con grupos ácido sulfónico, soportados sobre sílice².

La utilización de sílice como soporte es muy común debido a las ventajas que presenta, tales como alta área superficial, gran estabilidad mecánica, térmica y química³. Por otro lado, los óxidos mixtos de sílice y titania tienen numerosas aplicaciones en el campo de la catálisis, tanto como soportes o como catalizadores, debido a sus excelentes propiedades obtenidas por la combinación de ambos óxidos⁴⁻⁵.

Experimental

El ácido *p*-sulfónico calix[4]areno (CX₄SO₃H, Figura 1) fue sintetizado siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía⁶⁻⁸.

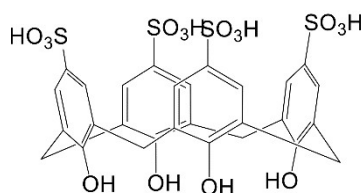


Figura 1: Estructura molecular de CX₄SO₃H

La inclusión de CX₄SO₃H en los soportes se realizó mediante el método sol-gel, utilizando como precursores tetraetil ortosilicato e isopropóxido de titanio IV. Se sintetizaron de esta manera tres nuevos materiales:

1. Calixareno incluido en sílice al 5% (CX₄SO₃H-Si)
2. Calixareno incluido en titania al 5% (CX₄SO₃H-Ti)
3. Calixareno incluido en el material mixto sílice-titania de proporción 1:1, al 5% (CX₄SO₃H-Si-Ti).

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante XRD, FT-IR, SEM y titulación potenciométrica.

Resultados

En la siguiente figura se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para los materiales sintetizados. Puede apreciarse que las bandas anchas de los soportes solapan las bandas angostas propias del calixareno, lo cual es evidencia de una buena dispersión de la fase activa dentro del soporte.

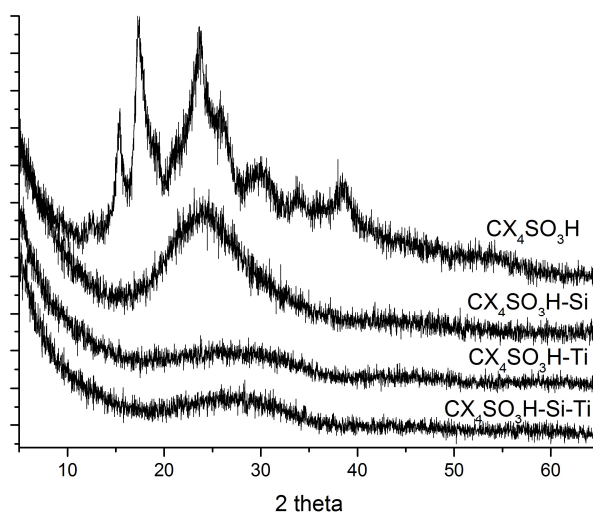


Figura 2: XRD de los materiales sintetizados

En la Figura 3 se grafican los espectros FT-IR obtenidos para los materiales sintetizados. Puede observarse que CX_4SO_3H-Si presenta las bandas características de la estructura de la sílice amorfa: $\nu O-Si-O$ 1100 cm^{-1} , $\delta O-Si-O$ 800 y 1196 cm^{-1} , $\nu Si-OH$ 950 cm^{-1} , $\delta Si-OH$ 1640 cm^{-1} y $\delta O-H$ 3500 cm^{-1} ⁹. A su vez, CX_4SO_3H-Ti muestra las bandas correspondientes a la titania pura: a $620-800\text{ cm}^{-1}$ que se asigna a los enlaces $Ti-O$ y $Ti-O-Ti$, a 1625 cm^{-1} que corresponde al modo de flexión de las moléculas de H_2O de hidratación, y a $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ que se asigna al grupo $-OH$ ¹⁰⁻¹².

En tanto, $CX_4SO_3H-Si-Ti$ muestra los picos tanto de la sílice como de la titania. La incorporación de la titania en la sílice se evidencia por la existencia de la banda de vibración $Ti-O-Si$ en 945 cm^{-1} ¹²⁻¹⁴.

En todos los casos los espectros del calixareno incluido en los materiales muestran las bandas características del soporte puro.

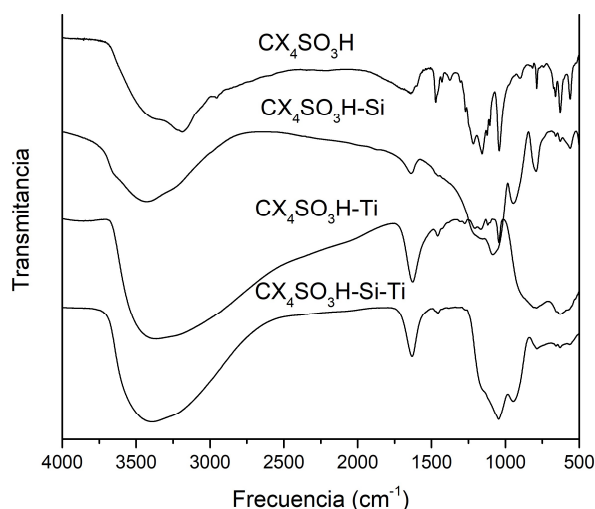


Figura 3: FT-IR de los materiales sintetizados

En la siguiente figura se muestran las micrografías SEM obtenidas para los materiales con el calixareno incluido. Puede observarse en **a)** la estructura en láminas característica de la sílice¹⁵, en **b)** aglomeración de las partículas de titanio de forma redondeada¹⁶, y en **c)** la aglomeración de las partículas de titanio sobre las partículas de mayor tamaño de la sílice¹⁷.

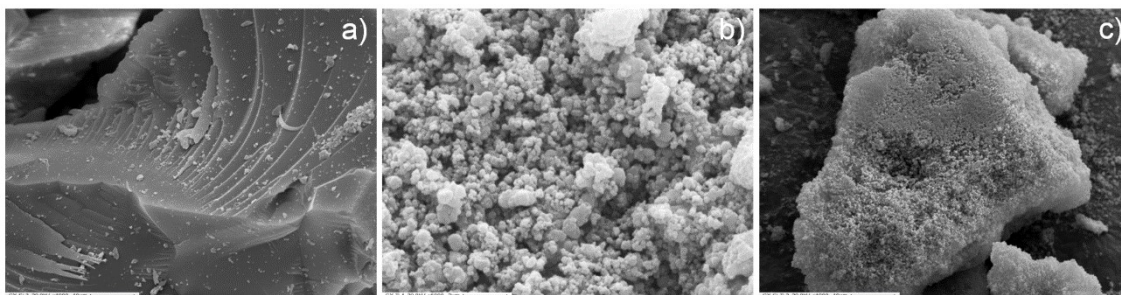


Figura 4: Micrografías SEM de a) CX_4SO_3H-Si x1000 aumentos, b) CX_4SO_3H-Ti x5000 aumentos y c) $CX_4SO_3H-Si-Ti$ x1000 aumentos

En la Figura 5 se muestran las curvas de titulación potenciométrica obtenidas para los materiales sintetizados. Observamos en el gráfico de la izquierda, la alta acidez que posee el calixareno, y que la misma disminuye al ser incluido en los soportes. En el gráfico de la derecha podemos observar las curvas obtenidas para los materiales con el calixareno incluido, donde se ve que todos poseen una elevada acidez, y que $CX_4SO_3H-Si-Ti$ tiene acidez intermedia entre CX_4SO_3H-Si y CX_4SO_3H-Ti .

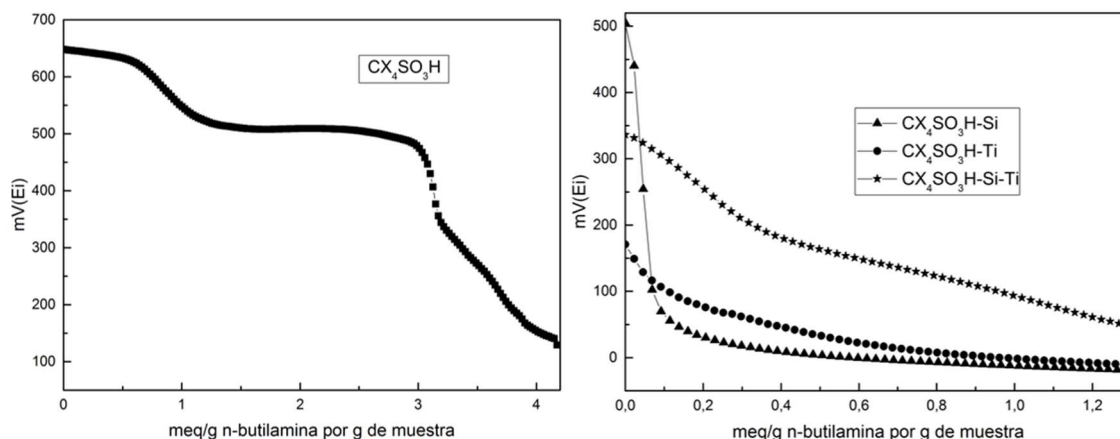


Figura 5: Titulación potenciométrica de CX_4SO_3H (izquierda) y los materiales con CX_4SO_3H incluido (derecha)

Conclusiones

En base a los resultados de las técnicas de caracterización utilizadas, podemos concluir que se sintetizó exitosamente un soporte mixto a base de sílice y titanía, y que la inclusión de CX_4SO_3H en el mismo fue satisfactoria. Estos materiales están siendo utilizados con resultados alentadores en la síntesis de tetrahidrofuranolulolidinas.

Referencias

- 1 - V. Palermo, A. Sathicq, N. Liberto, S. Fernandes, P. Langer, J. Jios, G. Romanelli. *Tetrahedron Letters*, 57 (2016), 2049.
- 2 - J. de Assis, P. Abranches, I. Braga, O. Zuñiga, A. Sathicq, G. Romanelli, A. Satoa and S. Fernandes. *RSC Advances*, 6 (2016), 24285.
- 3 - M. Ferré, X. Cattoen, M. Wong Chi Man, R. Pleixats. *Chemistry Select*, 1 (2016), 6741.
- 4 - J. Aguado, R. van Grieken, M. López-Muñoz, J. Marugán. *Applied Catalysis A: General*, 312 (2006), 202.
- 5 - R. Davis, Z. Liu. *Chemistry of Materials*, 9 (1997), 2311.
- 6 - C. Gutsche, M. Iqbal. *Organic Syntheses*, 68 (1990), 234.
- 7 - C. David Gutsche, L. Lin. *Tetrahedron*, 42 (1986), 1633.
- 8 - S. Shinkai, S. Mori, T. Tsubaki, T. Sone, O. Manabe. *Tetrahedron Letters*, 25 (1984), 5315.
- 9 - J. Martínez, F. Ruíz. *Revista Mexicana de Física*, 48 (2002), 142.
- 10 - L. Caldeira, D. Vasconcelos, E. Nunes, V. Costa, A. Musse, S. Hatimondi, J. Nascimento, W. Grava, W. Vasconcelos. *Ceramics International*, 38 (2012), 3251.
- 11 - M. Burgos, M. Langlet. *Thin Solid Films*, 349 (1999), 19.
- 12 - S. Musić, M. Gotić, M. Ivanda, S. Popović, A. Turković, R. Trojko, A. Sekulić, K. Furić. *Materials Science and Engineering B*, 47 (1997), 33.
- 13 - G. Shao, A. Hilonga, Y. Kim, J. Kim, G. Elineema, D. Quang, S. Jeon, H. Kim. *Chemical Engineering Journal*, 198–199 (2012), 122.
- 14 - X. Gao, I. Wachs. *Catalysis Today*, 51 (1999), 233.
- 15 - M. Colombo Migliorero, V. Palermo, P. Vázquez, G. Romanelli. *Journal of Renewable Materials*, 5 (2017), 167.
- 16 - M. Palacio, P. Villabrille, G. Romanelli, P. Vázquez, C. Cáceres. *Applied Catalysis A: General*, 417–418 (2012), 273.
- 17 - R. Aziz, L. Sopyan. *Indian Journal of Chemistry*, 48A (2009), 951.

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBAMATO DE CELULOSA

Mariana P. Molina, María C. Taleb, Diana B. Lanieri, Mirtha G. Maximino, Graciela V. Olmos

Instituto de Tecnología Celulósica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral. Santiago del Estero 2654. Santa Fe. Argentina
gvolmos@fiq.unl.edu.ar

Sección 5: Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

INTRODUCCIÓN

La celulosa es uno de los materiales orgánicos más abundantes y disponibles en la naturaleza. La alta cristalinidad y las fuertes uniones puente de hidrógeno inter e intra moleculares dificultan su procesamiento y funcionalización. Además, como la temperatura de fusión es superior a la de degradación, la disolución es la única vía para obtener productos regenerados de celulosa. El proceso industrial de disolución más utilizado es el de viscosa, que consiste en la preparación de solución de xantato de celulosa [1], que se obtiene por esterificación con CS₂ que ocasiona serios problemas de polución ambiental.

La tecnología del carbamato de celulosa (CC), constituye una buena alternativa para sustituir al proceso de viscosa, porque emplea urea como reactivo de esterificación de menor impacto ambiental.

Este trabajo tiene la finalidad de preparar CC con propiedades adecuadas para la obtención de productos regenerados tales como fibras, films o esponjas. Para ello se evalúan dos métodos de obtención de CC por calentamiento con microondas, uno por impregnación mecánica del álcali celulosa con urea seca y el otro por activación e impregnación conjunta de la pulpa con una solución de hidróxido de sodio/urea.

MATERIALES Y MÉTODOS

Como materias primas se emplearon pulpas para disolver de eucalipto (Solucell de Bahia Specialty Cellulose, Brasil) y de abeto (AustroCel, Austria) con viscosidad intrínseca ($[\eta]$) de 428mL/g y 698mL/g, respectivamente.

El Método A (MA) se realizó activando la pulpa Solucell con NaOH 18%*m/v*, consistencia 4%, 25°C durante 2h para obtener álcali celulosa (AC). El AC se prensó hasta una relación 4,25:1 (AC:celulosa) y se dejó por 48h a 23°C para reducir la $[\eta]$. Luego se impregnó en un molino a rodillo con urea sólida seca y la mezcla se secó a 60°C durante 20h. Para la esterificación, se tomó 10g y calentó en horno microondas a 160W y 240W de potencia durante 0,25h. Luego de la reacción, el CC se lavó con agua destilada y se secó a 60°C [2].

El Método B (MB) consistió en activar e impregnar la pulpa a 4% de consistencia con una mezcla de NaOH 6%*m/v* y urea 30%*m/v* [3]. La suspensión se agitó a 25°C durante 2h, se prensó hasta una relación 4,25:1 (celulosa impregnada:celulosa) y se secó a 60°C por 20h. Luego se procedió como en el Método A.

El CC se caracterizó determinando $[\eta]$ en cuprietilendiamina, contenido de nitrógeno mediante análisis elemental CHONS, grado de sustitución (DS) de acuerdo a (1)

$$DS = \frac{M_{UAG}(\%N)}{(100M_y) - (\Delta M(\%N))} \quad (1)$$

donde M_{UAG} : masa molar de Unidad de Anhidroglucosa (162g/mol), %N: contenido de nitrógeno, M_y : masa molar del elemento nitrógeno (14g/mol), ΔM : incremento en masa molar de UAG a DS=1 ($\Delta M = M_{CONH_2} - M_H = 44\text{g/mol} - 1\text{g/mol}$) [4].

El CC se caracterizó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y FTIR por Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).

La muestra se disolvió en NaOH 8%*m/v*/ZnO 0,6%*m/v* a 0°C, agitando 0,25h. Luego se centrifugó a 0°C y 9000rpm durante 0,25h. La fase insoluble se neutralizó, lavó y secó a 105°C. La solubilidad (S) se calculó según (2)

$$S(\%) = \left(1 - \frac{C_1}{C}\right) 100 \quad (2)$$

donde C: masa seca de CC; C₁: masa seca de la fracción insoluble.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los CC preparados con ambos métodos se identifican los grupos funcionales característicos mediante FTIR. En la Figura 1a) se comparan los espectros FTIR-ATR de la pulpa original con la muestra de CC obtenida por MA y la Figura 1b) muestra el espectro FTIR del CC obtenido con MB.

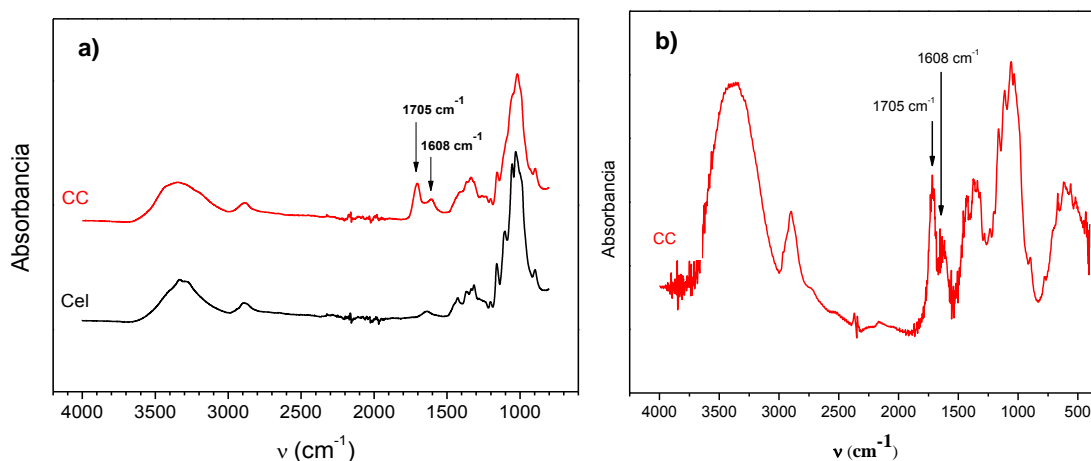


Figura 1 a) Espectros FTIR-ATR de la pulpa original (Cel) y CC MA. **b)** Espectro FTIR de CC MB.

En los espectros se observa la vibración de estiramiento del grupo carbonilo del éster carbamato a 1705 cm^{-1} y la deformación del grupo amino primario a 1608 cm^{-1} . El ensanchamiento del pico a 3100-3600 cm^{-1} se atribuye al estiramiento N-H del grupo amino [5]. Estas señales corroboran la obtención del derivado CC.

La Tabla 1 muestra las propiedades de los CC preparados con ambos métodos, a dos potencias y la solubilidad de los mismos en NaOH/ZnO.

El %N es una determinación importante para calcular el DS de la cadena de celulosa, que corresponde al número de grupos carbamato por cada UAG. El DS de celulosa es relativamente bajo en el CC y varía entre 0,15-0,25, valores que se corresponden a un %N entre 1,2-2,0% [6]. Los CC analizados (Tabla 1) muestran valores semejantes a los mencionados en la bibliografía, a excepción del MA a 240W que duplicó el valor de DS.

En las muestras preparadas con MA, se observa una reducción de $[\eta]$ de ~89% con respecto a la pulpa original causando solubilidades >99%. Esta caída podría atribuirse a que la pulpa inicialmente fue mercerizada en NaOH con 48h de envejecimiento ocasionando en el AC un mayor contenido de álcali residual y menor $[\eta]$. Si bien la baja $[\eta]$ favorece la solubilidad, soluciones con $[\eta]<150\text{mL/g}$ son inapropiadas para formar productos de celulosa regenerada [7].

Tabla 1. Propiedades de CC a diferentes potencias y solventes.

	CC				Solución CC
	P(W)	N(%)	DS	$[\eta]$ (mL/g)	NaOH/ZnO
					S(%)
MA	160	2,1	0,26	46	99,5
	240	3,9	0,51	50	99,9
MB	160	2,1	0,26	330	92,1
	240	1,9	0,23	235	93,2

En cambio el CC preparado con MB presenta una disminución mas controlada de $[\eta]$ con respecto a la pulpa original, 53% a 160W y 66% a 240W. No obstante se obtienen elevadas solubilidades que permitirían la preparación de productos moldeados resistentes.

CONCLUSIONES

Con ambos métodos se logró un adecuado grado de sustitución y se obtuvieron disoluciones con valores de solubilidad >90%. Sin embargo, el MB es el que presentó valores de $[\eta]$ >150mL/g que resultarían favorables para preparar productos de celulosa regenerada.

REFERENCIAS

- [1] Klemm D, Heublein B, Fink H P, Bohn A. Angew Chem Int Edit 44(22):3358-3393,2005.
- [2] Valta K, Sivonen E. US Patent 7, 662, 953 B2,2010.
- [3] Guo Y, Zhou J, Wang Y, Zhang L, Lin X. Cellulose 17(6):1115-1125,2010.
- [4] Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U. Wagenknecht W. Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume 2,1998.
- [5] Socrates G. John Wiley & Sons, 2004.
- [6] Kotek R. Handbook of Fiber Chemistry. 667-772,2007.
- [7] Fu F, Guo Y, Wang Y, Tan Q, Zhou J, Zhang L. Cellulose 21(4):2819-2830,2014.

MALEINIZACIÓN DEL POLIBUTADIENO HIDROXI-TERMINAL Y DE LOS TRIGLICÉRIDOS DEL ACEITE DE SOJA, Y POLIMERIZACIÓN DEL ACEITE MODIFICADO CON GLICERINA

J.C. Quagliano y M. Weimer. División Síntesis Química. DQA-CITEDEF, J.B de Lasalle 4397, Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina. jquagliano@citedef.gob.ar

1- INTRODUCCIÓN

Tanto el polibutadieno hidroxiterminal (PBHT) como el aceite de soja presentan insaturaciones en su esqueleto hidrocarbonado que los hace susceptibles de ser modificados mediante numerosas reacciones; siendo la maleinización y la epoxidación las de mayor importancia comercial en el campo de adhesivos y selladores.

En coherencia, es una de las principales necesidades la síntesis de polímeros con óptimas propiedades de adhesión y afines a las cargas minerales, conocidos como ligantes. Mejor adhesión permite que el propulsante sólido se pegue al tubo motor cohete y al quemarse le de empuje. Mejor afinidad del polímero a lo mineral contribuye a aislar el vector de las altas temperaturas, del orden de miles de grados Celsius, generadas al quemar el propulsante.

Si bien son muy comunes los elastómeros de poliuretano a base de PBHT curado con un diisocianato; éste pre-polímero hidrofóbico no satisface en su totalidad este requerimiento. Por eso se ha probado en injertar anhídrido maleico a sus carbonos alílicos, una molécula polar dienófila susceptible a una reacción pericíclica similar a la de Diels-Alder (Figura 1). El mismo proceso se probó en el aceite de soja, una materia prima nacional, de fuentes renovables y de bajo costo. Luego, el aceite así modificado se polimerizó con glicerina, un poliol de bajo peso molecular muy común.

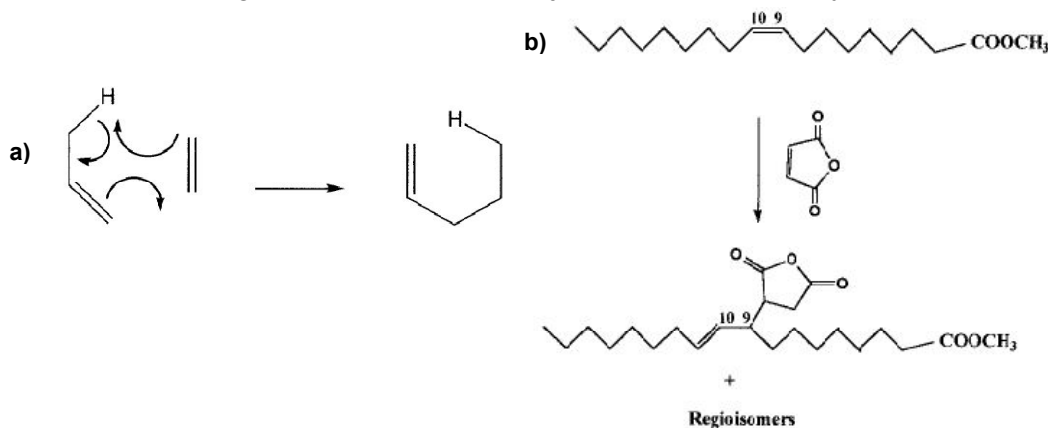


Figura 1 – a) Mecanismo de la reacción de injertado entre una molécula enófila (\parallel) y una insaturación por iniciación térmica. b) Reacción de injertado de anhídrido maleico. Adoptado de Kusenoglu [6]

2- MATERIALES Y MÉTODOS

Maleinización del PBHT

Se hizo reaccionar PBHT de índice de yodo 360 y valor de M_w 4649 con 12% de anhídrido maleico (MAH) calentando en un recipiente abierto, sin solvente, utilizando una sal de cobre como inhibidor de gelificación [3]. Se realizaron ensayos a 180°C y 160°C para ver cuánto tardaba la mezcla en gelificar. En uno de los recipientes el producto se analizó a distintos tiempos de reacción con un espectrofotómetro FTIR Nicolet iS5 operado en módulo ATR (Figura 3). Los análisis se complementaron con

una titulación ácido-base del extracto acuoso y otra de índice de yodo. El MAH volatilizado se determinó por diferencia de pesada.

Maleinización de los triglicéridos del aceite de soja

Se hizo reaccionar aceite de soja con 20% de anhídrido maleico (MAH) en un reactor cerrado tipo Quickfit (Figura 1).

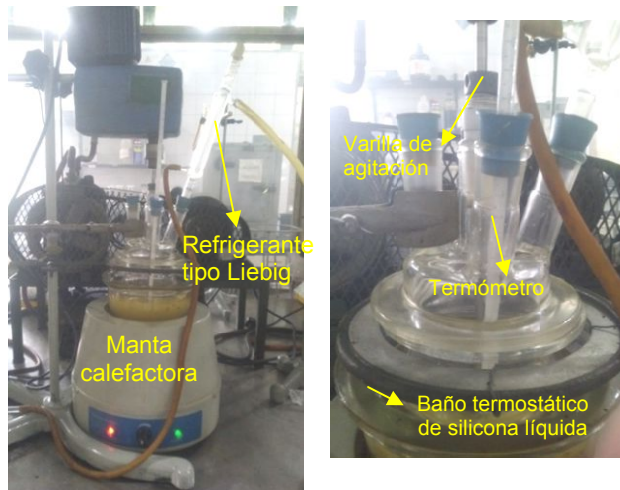


Figura 1 – Montaje de síntesis de aceite maleinizado

La mezcla se agitó durante 1 hora a 100°C y luego durante 2 horas a 185-195°C, sin solvente y sin inhibidor. Al producto obtenido marrón rojizo se le hicieron ensayos de solubilidad, determinaciones de MAH libre en el extracto acuoso y de MAH total. Ambas por procedimientos distintos basados en la titulación ácido-base.

Polimerización del aceite maleinizado con glicerina

En un reactor sencillo (Figura 2) se mezclaron ambas sustancias de manera que la relación molar anhídrido maleico total en el aceite vs glicerina sea 2 a 1, en presencia de ácido p-toluen-sulfónico como catalizador. El polímero obtenido se caracterizó por espectroscopía FTIR (Figura 4).



Figura 2 – Reactor sencillo utilizado en la polimerización del aceite maleinizado con glicerina

3 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de los espectros IR permite observar picos a 1732 y 1712cm⁻¹ que corresponden a los grupos carboxilo y éster formados en la reacción del anhídrido con los hidroxilos terminales del PBHT; y un doblete a 1780 y 1795cm⁻¹ asignable al grupo carbonilo (C=O) del anhídrido injertado [4,5], el cual no se detectó libre en el extracto acuoso. En cada experimento se comprobó por diferencia de pesada que de los 42mmoles iniciales de MAH se volatilizaron 22.

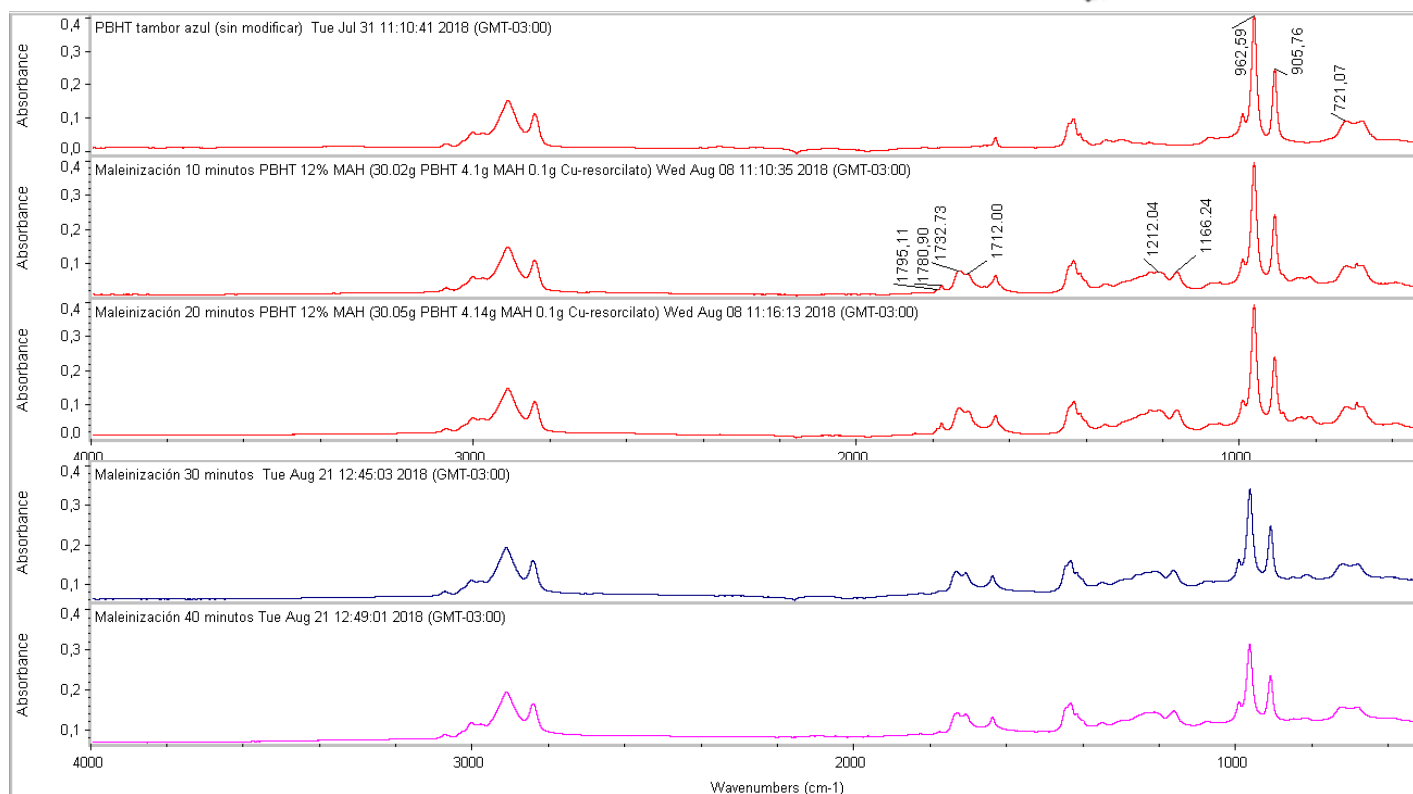


Figura 3 – Espectros del PBHT maleinizado a distintos tiempos de reacción.

El análisis además revela que con el tiempo de reacción la micro-estructura del polímero se altera dado que las absorbancias de los picos a 962 , 905 y 721cm^{-1} que respectivamente representan las vibraciones de flexión fuera del plano de los dominios trans 1-4, vinil 1-2 y cis 1-4 disminuyen (Figura 4). El índice de yodo lo hace de 360 a 216, y luego de los 30 minutos se forma un gel. Esto indica que se producen reacciones de entrecruzamiento de cadenas en donde los dobles enlaces intervienen por algún mecanismo radicalario.

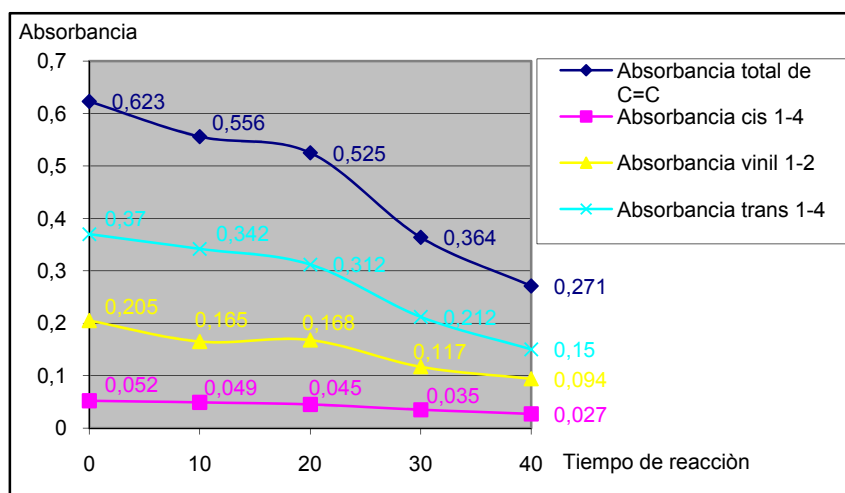


Figura 4 – Gráfico del cambio en la microestructura del PBHT con el tiempo de reacción a 160°C y presión atmosférica

En cambio, el aceite de soja mantiene su consistencia líquida, aún después de 2 horas de tratamiento térmico con MAH a 190°C sin atmósfera inerte. De hecho, en su espectro IR (Figura 5) la banda que representa sus dobles enlaces cis 1-4 a 718cm^{-1} tiene la misma altura que en el aceite original. Además de las señales a 1860 , 1849 , 1778 y 1740cm^{-1} que son propias del anhídrido según Kusefoglou [6], tiene otra a

840cm^{-1} que por no coincidir con la distintiva del MAH puro a 829cm^{-1} representaría a esta molécula injertada al triglicérido.

En la reacción del aceite así modificado con la glicerina todas estas señales desaparecen. En su lugar surgen nuevas: una propia del estiramiento carbonilo de grupos éster y carboxilo, y una banda amplia del estiramiento O-H en el rango $3600\text{-}2200\text{cm}^{-1}$ propia de los grupos carboxilo salientes (Figura 6). Ambas caracterizan al polímero resultante que es marrón-rojizo como el aceite maleinizado. A 100°C es un fluido que se puede trasvasar a un molde y se vuelve pegajoso cuando se enfría. Con los días adquiere más cuerpo hasta convertirse en una goma.

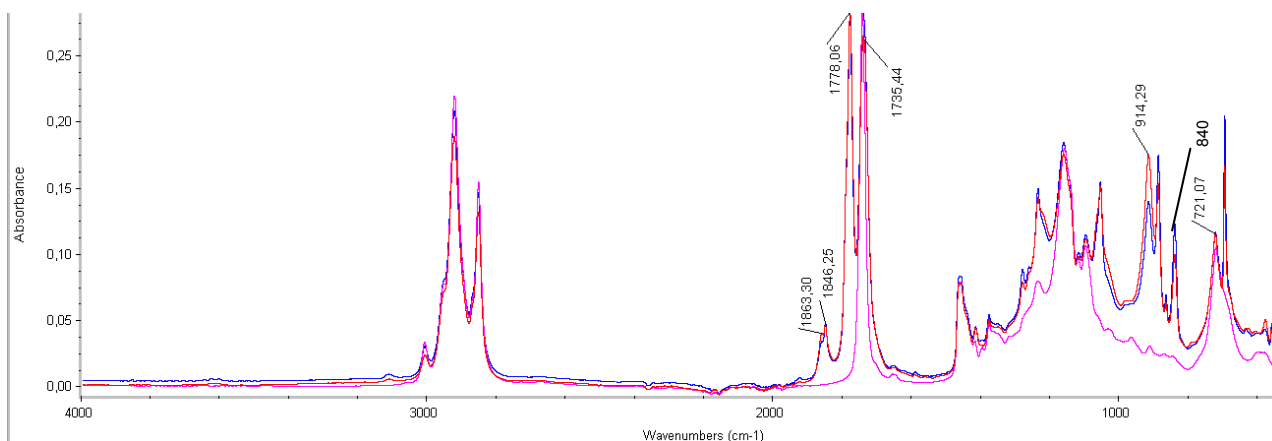


Figura 5 – Espectros IR de: **aceite de soja puro**, **aceite maleinizado 1h a 180°C** ; y **aceite maleinizado 2h a 190°C con un contenido de MAH injertado de 17%**

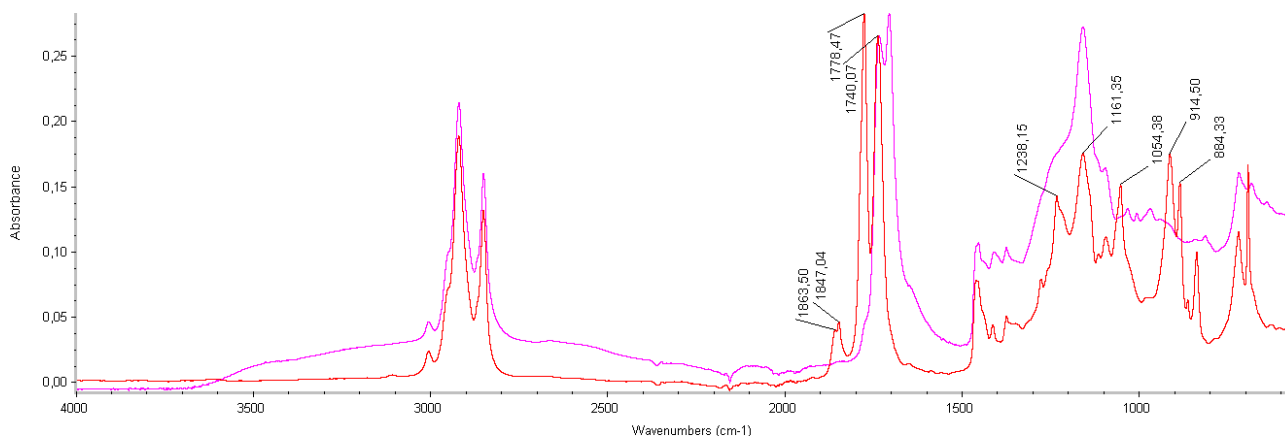


Figura 6 – Espectros IR de: **aceite maleinizado 2h a 190°C** y **polímero obtenido del aceite maleinizado con glicerina**

4 – CONCLUSIÓN

Se obtuvo un polibutadieno carboxi-terminal funcionalizado con anhídrido maleico aunque la incorporación de la molécula al esqueleto hidrocarbonado fue sólo el 25% de la esperada. La esterificación de los OH terminales ocurre primero y después el injertado de la misma a las cadenas. Como la temperatura que el segundo proceso requiere es más alta, de no menos de 140°C [1,2,3], compiten reacciones de entrecruzamiento. En consecuencia, la adhesión del producto es fuerte, pero gelificado no es moldeable ni soluble en solventes orgánicos.

El aceite de soja conservó su micro-estructura y aunque su índice de yodo es 140 la funcionalización de su esqueleto hidrocarbonado se acercó al porcentaje inicial de



MAH en la mezcla. El polímero obtenido con glicerina es moldeable y sus propiedades van a depender, entre otros factores, de la relación molar polirol vs. MAH injertado.

5 – REFERENCIAS

- [1]. P. Santhana Gopala Krishnan, Kavitha Ayyaswamy and S.K. Nayak. (2013) Vol. 50, 128-138. J. of Macromolecular Science. Part A: Pure and applied chemistry
- [2]. Polgar L.M. Thermoreversible cross-linking of rubber [Groningen]: University of Groningen
- [3]. US. Patent 3.546.184. December 8, 1970
- [4]. J. Sheng, X. Long Lu and K de Yao. (1990) J. of Macromolecular Science., A27, pp. 167-178
- [5]. Z. Aimin. (2003) Vol. 39. European Polymer Journal. 1291-1295.
- [6]. Kusefoglu. J. of Applied Polymer Science. Vol 90, 197-202 (2003).

ESTUDIO DE EPOXIDACIÓN DE CICLOHEXENO USANDO HETEPOLIÁCIDOS DE ESTRUCTURA KEGGIN EN SISTEMA MULTIFÁSICO

Ángel G. Sathicq¹, Luis R. Pizzio¹, Patricia G. Vázquez¹, Fabio Aricó², Pietro Tundo²,
Gustavo P. Romanelli¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA-CCT La Plata-CONICET), Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina. agsathicq@quimica.unlp.edu.ar

²Cà Foscari University; Department of Environmental Science, Dorsoduro, Venice (Italy).

1) INTRODUCCIÓN:

Los epóxidos forman parte de una familia de intermediarios orgánicos muy específicos y reactivos, que pueden usarse como bloques de construcción para sintetizar polímeros. También participan en reacciones de reordenamiento, reducción o apertura del anillo con una amplia variedad de reactivos para dar aminoalcoholes, alcoholes alílicos, dioles y cetonas. [1].

En general, se conoce un gran número de procesos de epoxidación de olefinas, pero aun así el proceso de clorhidrina y los procesos catalíticos que usan peróxidos orgánicos y perácidos orgánicos se utilizan ampliamente [2].

Varios polioxometalatos (POM), que contienen Mo y W, se han utilizado como catalizadores másicos en las epoxidaciones de olefinas [3], así como incluidos en matrices e sílice [4] o soportadas en sílices modificadas [5], y también materiales híbridos inorgánicos y orgánicos, que contienen POM [6].

Este trabajo describe la aplicación de un sistema multifásico para la epoxidación de ciclohexeno con peróxido de hidrógeno en presencia de heteropoliácidos de tipo Keggin (Figura 1), y el estudio de diversas condiciones de reacción para mejorar la selectividad hacia el epóxido.

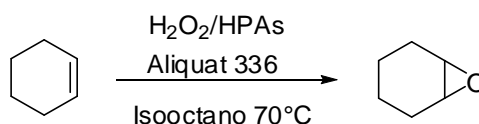


Figura 1: Epoxidación de ciclohexeno en sistema multifásico

2) EXPERIMENTAL:

2.1 Procedimiento general de oxidación homogénea.

Se empleó un balón de tres bocas de 25 ml con un condensador acoplado, se cargó con una mezcla de 5 mmol de sustrato, 4 ml de acetonitrilo, 1 ml de peróxido de hidrógeno al 35% (p / v), n-decano como estándar interno (0,056 g, 0,39 mmol) y 1% del heteropoliácido (mmol) con respecto a la cantidad de sustrato. La mezcla se agitó a 800 rpm y se calentó a la temperatura de reacción.

2.2 Procedimiento general para la oxidación multifase.

Se empleó un balón de tres bocas de 25 ml con un condensador acoplado, se cargó con una mezcla de fase acuosa (1 ml de peróxido de hidrógeno acuoso al 35% (p / v) y 4 ml de agua), Aliquat 336 (cloruro de tricaprilmetilamonio, 0,232 g, 0,59 mmol), 5 mmol de sustrato, n-decano como estándar interno (0,056 g, 0,39 mmol) y 1% de heteropoliácido con respecto al sustrato empleado. La fase orgánica se ajustó a 10 ml añadiendo isooctano. La mezcla de reacción se agitó magnéticamente a 800 rpm y se calentó a la temperatura de reacción.

3) RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Evaluación de diversos sistemas de reacción.

Utilizando $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW12) como catalizador, ciclohexeno, peróxido de hidrógeno 35 % p/V y una temperatura de 70°C se procedió a la evaluación de la formación de epóxido en cuatro medios de reacción distintos: a) sistema homogéneo, acetonitrilo como solvente b) sistema bifásico, agua isooctano c) sistema trifásico agua, isooctano Aliquat 336 en ausencia de catalizador d) sistema trifásico completo.

Los valores obtenidos de conversión en función del tiempo de ciclohexeno se muestran en la Figura 2

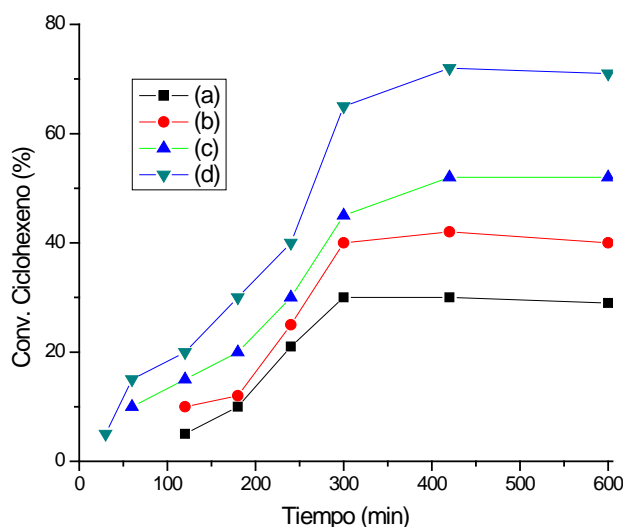






Figura 2: Influencia del medio de reacción en la epoxidación de ciclohexeno

En la Tabla 1 se aprecian los valores de selectividad logrados en los distintos sistemas.

Tabla 1: Selectividad de la epoxidación de ciclohexeno en distintos sistemas

Entrada	Condiciones	Conversión	Selectividad				Otros
							
1	a	30	3	18	27	42	10
2	b	42	50	2	6	18	24
3	c	52	67	1	6	15	11
4	d	72	70	-	5	16	9

(a) sistema homogéneo, (b) sistema bifásico, (c) sistema multifásico sin catalizador(d) sistema multifásico

Tal y como se desprende de la Tabla 1, entrada 4, las mejores condiciones tanto para la conversión como para la selectividad al epóxido, se logran con el sistema multifásico en presencia de PW12 como catalizador

Utilizando las condiciones del sistema multifásico se llevaron a cabo las pruebas de idoneidad de distintos POMs de estructura Keggin $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW12), $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo12), $H_4SiW_{12}O_{40}$ (SiW12), $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (SiMo12) Tabla 2

Tabla 2: Epoxidación de ciclohexeno utilizando distintos heteropoliácidos

Entrada	Catalizador	Conv. (%)	Selectividad (%)
1	$H_3PMo_{12}O_{40}$	55	70
2	$H_3PW_{12}O_{40}$	72	77
3	$H_4SiMo_{12}O_{40}$	51	75
4	$H_4SiW_{12}O_{40}$	60	73

Condiciones de reacción: sistema multifásico, 70°C, 7h 1 %mmol catalizador

Los resultados obtenidos de las experiencias realizadas en el sistema de reacción multifásico indicaron que el catalizador PW12 (Tabla 2, entrada 2) fue el más activo y selectivo. Por lo tanto, este catalizador se examinó en experimentos adicionales a cuatro temperaturas diferentes Figura 3a y con distintas proporciones de catalizador Figura 3b, para establecer el efecto sobre la conversión.

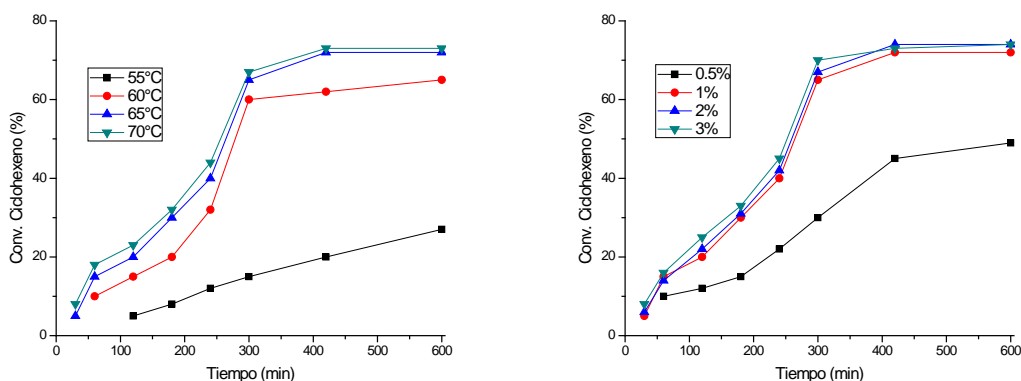






Figura 3: Epoxidación de ciclohexeno empleando PW12 como catalizador. a) Influencia de la temperatura. b) Influencia de la cantidad de catalizador

Así mismo, se estudió el efecto de la relación sustrato-oxidante sobre la selectividad y conversión (Tabla 3), utilizando tres cantidades diferentes de H_2O_2 : 0,5, 1 ml y 2 ml, respectivamente. No se encontraron cambios relevantes cuando la cantidad de H_2O_2 se duplicó (Tabla 3, entrada 12). Sin embargo, cuando utilizamos cantidades estequiométricas de 35% p / V de H_2O_2 (0,5 ml), se encontró una baja conversión de ciclohexeno (35%) (Tabla 3, entrada 13).

Tabla 3: Selectividad de la epoxidación para distintas condiciones de reacción

Entrada	Temp (°C)	Tiempo (h)	Catal (mmol%)	H_2O_2 (mmol)	Conv (%)	Selectividad				Otros
										
1	50	7	1	10	20	74	7	3	8	8
2	60	7	1	10	62	69	5	7	9	10
3	70	7	1	10	72	70	-	5	16	9
4	80	7	1	10	73	52	-	12	23	13
5	70	3	1	10	30	80	7	5	4	4
6	70	5	1	10	65	72	1	6	14	7
7	70	10	1	10	72	60	-	8	18	14
8	70	7	0.5	10	45	73	2	7	8	10
10	70	7	2	10	74	63	-	10	13	12
12	70	7	1	20	77	60	-	11	14	13
13	70	7	1	5	35	73	6	4	9	8

También se evaluó la descomposición de H_2O_2 para el sistema homogéneo (acetonitrilo), bifásico (isooctano-agua) y multifásico (isooctano-agua-Aliquat 336). Para este propósito, se añadió 1% de mmol de PW12 y 1 ml de 35% p / V de H_2O_2 al sistema correspondiente en un tubo de ensayo. Después de 10 horas a 70 °C, la descomposición de H_2O_2 se determinó mediante titulación yodométrica. Los valores obtenidos fueron 80, 10 y 12% para sistemas homogéneos, bifásicos y multifásicos, respectivamente, lo que

indica que en el sistema bifásico y multifásico no hay una descomposición oxidante apreciable.

4) CONCLUSIÓN:

En este trabajo se demostró que la síntesis multifásica da mejores resultados en la epoxidación de ciclohexeno a epóxido de ciclohexeno utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante en presencia de catalizadores heteropoliácidos de tipo Keggin. Este procedimiento representa una solución a la dificultad de incompatibilidad entre la fase orgánica que contiene los sustratos y los productos y la fase acuosa que contiene el oxidante. De hecho, tanto la actividad catalítica como la selectividad del producto mejoraron en presencia de ALIQUAT 336 (tercera fase). También es muy importante que en el sistema multifásico y, a diferencia del sistema homogéneo, no se haya observado una descomposición apreciable del peróxido de hidrógeno.

5) REFERENCIAS:

- [1] a) A.S. Rao, in: B.M. Trost, I. Fleming, S.V. Ley (Eds.), *Comprehensive Organic Synthesis*, 7, Pergamon, Oxford, 1991, 357 (and references cited therein). b) J.W. Schwesinger, T. Bauer, in: G. Helmchen, R.W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann (Eds.), *Stereoselective Synthesis*, Vol. E 21e, Houben Weyl Thieme, New York, 1995, 4599. c) L. R. Graser, S. Jurgens, M. E. Wilhelm, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn; *Z. Naturforsch.* (2013), 68b, 1138-1142.
- [2] a) K.A. Jørgensen, *Chem. Rev.* (1989), 89, 431-458. b) T.R. Amarante, P. Neves, A.C. Coelho, S. Gago, A.A. Valente, F.A. Almeida Paz, M. Pillinger, I.S. Gonçalves, *Organometallics* (2010) 29, 883-892. c) P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. *Organomet. Chem.* (1983) 250, 291-310 (and references cited therein). d) C. Bibal, J.-C. Daran, S. Deroover, R. Poli, *Polyhedron* (2010) 29, 639-647.
- [3] (a). V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, E. Shams, N. Rasouli *Appl. Catal. A: Gen.* (2008) 334, 106-111. (b) Z. Karimi, A.R. Mahjoub, S.M. Harati *Inorg. Chim. Acta* (2011) 376, 1- 9.
- [4] N.V. Maksimchuk, M.S. Melgunov, J. Mrowiec-Białoń, A.B. Jarzębski, O.A. Kholdeeva *J. Catal.* (2005) 235, 175-183.
- [5] N.V. Maksimchuk, M.S. Melgunov, Y.A. Chesalov, J. Mrowiec-Białoń, A.B. Jarzębski, O.A. Kholdeeva *J. Catal.* (2007) 246, 241-248.
- [6] Z. Zhang, W. Zhao, B. Ma, Y. Ding *Catal. Commun.* (2010) 12, 318-322.

USO DE MOFs DE CIRCONIO EN LA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO CINÁMICO

Angel G. Sathicq¹, Laura A. Diaz², Gustavo E. Ramirez Caballero², Gustavo P. Romanelli¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA-CCT La Plata-CONICET), Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina. agsathicq@quimica.unlp.edu.ar

²Centro de Investigaciones en Catálisis & Laboratorio de Ciencia de Superficies, Universidad Industrial de Santander, Piedecuesta, Santander, Colombia

1) INTRODUCCIÓN:

El ácido cinámico, así como los correspondientes cinamatos, son compuestos naturales que pertenecen a la familia de los fenilpropanoides. Los cinamatos son compuestos orgánicos muy importantes dado su amplio rango de aplicaciones como lubricantes, esencias para la industria cosmética [1, 2], así como por sus diversas propiedades como antioxidantes, antimicrobianos, anti inflamatorios y antitrombóticos [3]

Los denominados Metal-organic frameworks (MOFs) han aparecido como una nueva e importante clase de materiales porosos. Los MOFs son compuestos de coordinación formados por la unión de centros metálicos a través de ligandos orgánicos para generar estructuras que se extienden en el espacio en varias dimensiones [4]. Estos materiales pueden exhibir porosidad permanente [5], y por ello en la actualidad son objeto de estudio de numerosos grupos de investigación, y son aplicados a campos diversos como el almacenamiento de gases, purificaciones y separaciones, aplicación en sensores y catálisis [6].

En este trabajo se presenta el estudio preliminar del uso de MOFs de circonio, en la reacción de esterificación del ácido cinámico con n-butanol (Figura 1)

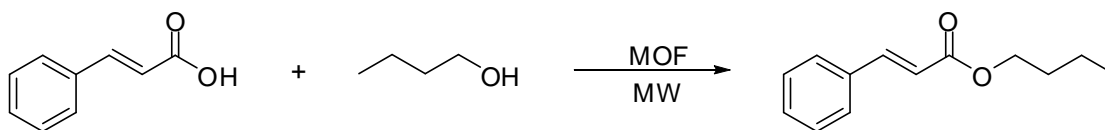


Figura 1: Esterificación de ácido cinámico

2) EXPERIMENTAL:

2.1 Síntesis de MOFs:

Todos los materiales fueron obtenidos por síntesis solvotérmica a una temperatura de 108 °C durante 48 horas [7]. Utilizando como precursor oxiclорuro de zirconio y como

ligando, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico. Particularmente para los materiales denominados ZrBTC-A-48 y ZrBTC-A-48-S se utilizó ácido acético como modulador y a ZrBTC-A-48-S se le realizó un tratamiento posterior con H_2SO_4 . Para los materiales ZrBTC-P-48 y ZrBTC-P-48-S se utilizó ácido propiónico como modulador y a ZrBTC-P-48-S se le realizó un tratamiento posterior con H_2SO_4 .

2.2 Esterificación de ácido cinámico:

Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor de microondas Anton Paar, Monowave 400, equipado con termómetro de rubí.

En un reactor de vidrio de 10 mL con tapa de silicona, se introducen 2 mL de n-butanol y 0,5 mmol de ácido cinámico (0,074 g), 50mg de catalizador y se calienta a $150^\circ C$. Se toman muestras (10 μL) a distintos tiempos y se analizan por cromatografía gaseosa en un equipo Shimadzu GC 2014 con detector FID, munido de una columna Agilent DB- 1ht 0.25 mm x 30 m x 0.10 μm .

3) RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

3.1 Caracterización de catalizadores:

Se midieron diferentes características de los cuatro materiales sintetizados, entre ellas S_{BET} , el volumen de poro acumulado y la temperatura de descomposición (Tabla 1)

Tabla 1: Propiedades texturales de los materiales sintetizados

Entrada	Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	Vol poro acum. (cm^3/g)	Temp descomposición($^\circ C$)
1	ZrBTC-A-48	1170,07	0,74	200
2	ZrBTC-A-48-S	354,00	0,2	420
3	ZrBTC-P-48	931,69	0,62	180
4	ZrBTC-P-48-S	302,03	0,19	420

Los materiales que no fueron sometidos a tratamiento posterior con H_2SO_4 (Tabla 1, entradas 1 y 3) presentan una S_{BET} y un volumen de poro acumulado, mucho mayor que los que se trataron con el ácido.

Con el fin de explorar y buscar condiciones óptimas para la reacción de esterificación se procedió a modificar los parámetros de reacción y estudiar los efectos que dichas modificaciones tienen sobre la conversión de ácido cinámico.

3.2 Efecto de la cantidad de catalizador:

Primero se procedió a estudiar el efecto de la cantidad de catalizador, para ello se utilizó ZrBTC-A-48-S como catalizador test, Figura 2.

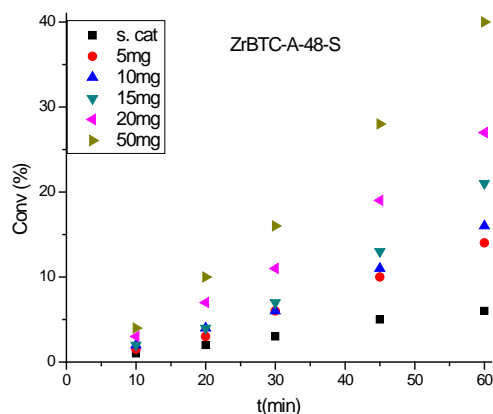


Figura 2: Efecto de la cantidad de catalizador en la conversión de ácido cinámico a cinamato de n-butilo

En la Figura 2 se puede observar que la mayor conversión, a lo largo de la reacción, se obtiene con 50mg de catalizador por cada 0,5 mmol de sustrato. Lográndose una conversión de 40% a 60 minutos (Tabla 2)

Tabla 2: Conversión en función del tiempo para distintas cantidades de catalizador

Tiempo(min)	Conversión (%)					
	S cat	5mg	10mg	15mg	20mg	50mg
10	1	1,5	2	2	3	4
20	2	3	4	4	7	10
30	3	6	6	7	11	16
45	5	10	11	13	19	28
60	6	14	16	21	27	40

Condiciones experimentales: 0.5 mmol de ácido cinámico, 2mL de n-butanol, temperatura 150°C, catalizador ZrBTC-A-48-S 50mg, tiempo de reacción 60 minutos

3.3 Efecto de la Temperatura:

Se estudió el efecto de la temperatura en la conversión en la reacción de esterificación de ácido cinámico, usando 50 mg de ZrBTC-A-48-S como catalizador, para ello se llevó a cabo la reacción a tres temperaturas 110°C, 130°C y 150°C y se midió la conversión a lo largo del tiempo (Figura 3)

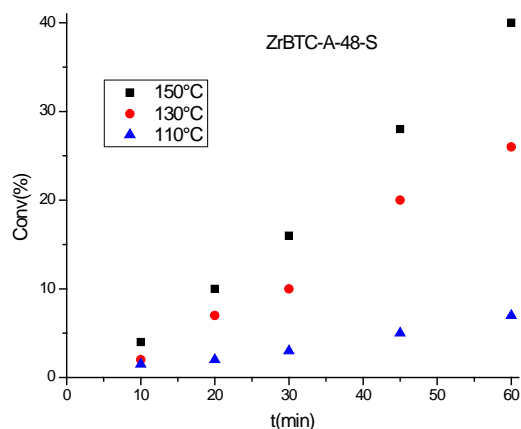


Figura 3: Efecto de la temperatura en la conversión de ácido cinámico a cinamato de n-butilo

Tabla 3: Conversión en función del tiempo para distintas temperaturas

Tiempo(min)	Conversión (%)		
	150°C	130°C	110°C
10	4	2	1,5
20	10	7	2
30	16	10	3
45	28	20	5
60	40	26	7

Condiciones experimentales: 0.5 mmol de ácido cinámico, 2mL de n-butanol, catalizador ZrBTC-A-48-S 50mg, tiempo de reacción 60 minutos

Tanto en la Figura 3 como en la Tabla 3 puede verse que de las temperaturas ensayadas, 150°C es con la que se logra mayor conversión.

3.4 Efecto de la naturaleza del catalizador:

Se utilizaron las mejores condiciones de reacciones encontradas para el catalizador ZrBTC-A-48-S, 150°C y 50mg de catalizador, para probar la idoneidad de los otros tres materiales sintetizados (Figura 4)

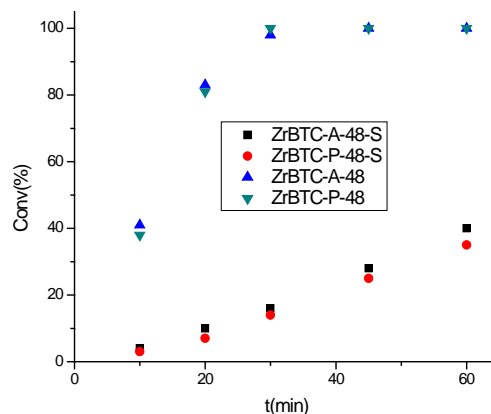


Figura 4: Efecto de la naturaleza del catalizador en la conversión de ácido cinámico a cinamato de n-butilo

Tabla 4: Conversión en función del tiempo para distintos catalizadores

Entrada	Tiempo(min)	Conversión (%)			
		ZrBTC-A-48-S	ZrBTC-P-48-S	ZrBTC-A-48	ZrBTC-P-48
1	10	4	3	41	38
2	20	10	7	83	81
3	30	16	14	98	100
4	45	28	25	100	100
5	60	40	35	100	100

Condiciones experimentales: 0.5 mmol de ácido cinámico, 2mL de n-butanol, microondas 150°C, catalizador 50mg

En la Figura 4 y en la Tabla 4, entrada 3, se observa que con los catalizadores sin tratamiento posterior con H_2SO_4 (ZrBTC-A-48 y ZrBTC-P-48), se logran conversiones excelentes a 30 minutos de reacción, muy por encima de las obtenidas con los otros dos catalizadores.

3.5 Reuso:

Por último se estudió la posibilidad de reutilizar el mejor catalizador hallado para la reacción, ZrBTC-P-48 (Figura 5). Se somete al catalizador a las condiciones óptimas de reacción, luego de la cual es filtrado y lavado con n-butanol en caliente (2 x 0,5mL), se deja secar y se utiliza nuevamente.

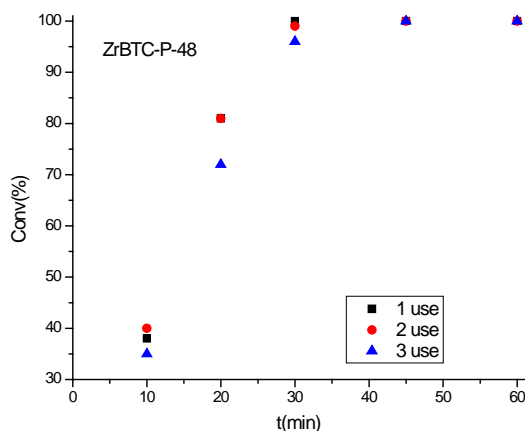


Figura 5: Estudio del reuso de ZrBTC-P-48 en la conversión de ácido cinámico a cinamato de n-butilo

Tabla5: Conversión en función del tiempo para distintos ciclos de reuso de ZrBTC-P-48S

Tiempo(min)	Conversión (%)		
	1 uso	2 uso	3 uso
10	38	40	35
20	81	81	72
30	100	99	96
45	100	100	100
60	100	100	100

Condiciones experimentales: 0.5 mmol de ácido cinámico, 2mL de n-butanol, microondas 150°C, catalizador ZrBTC-P-48, 50mg.

En la Figura 5 y la Tabla 5, se observa que el catalizador no pierde actividad luego de tres ciclos de uso

4) CONCLUSIONES:

La investigación preliminar del uso de MOFs de circonio en la esterificación del ácido cinámico, utilizando microondas, arroja resultados promisorios, obteniéndose muy buenas conversiones en tiempos relativamente cortos y pudiéndose hacer uso del catalizador en varios ciclos de reacción sin pérdida de su actividad.

También se puede observar, aunque son necesarios más estudios de las propiedades de los materiales, que el efecto de la superficie juega un rol muy importante en la reacción.

5) REFERENCIAS:

[1] L. Shu, Y. Hongjun, Eur. Chem. Bull., 2 (2013), pp. 76-77



- [2] A. Sinha, A. Sharma, A. Swaroop, V. Kumar, *Tetrahedron*, 63 (2007), pp. 1000-1007
- [3] D. Ruiz Síntesis Sustentable de Fenilpropanoides: Cinamatos de Arilo, 4-Fenilcumarinas, Dihidrocumarinas y Dihidroangelicinas (Tesis Doctoral) UNLP (Argentina), La Plata (2009), pp. 52-62
- [4] a) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* 2003, 32, 276–288. b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2334–2375.
- [5] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 8571–8572
- [6] <https://www.nature.com/subjects/metal-organic-frameworks> (12/02/2019)
- [7] C. Ardila-Suárez, Saul Perez-Beltran, G. E. Ramírez-Caballero*, Perla B. Balbuena *Catal. Sci. Technol.*, 2018,8, 847-857

EVALUACIÓN COLORIMÉTRICA EN PAPEL DE CALIDAD DE BIODIESEL

Alejandra Glorio¹; Iván S. Marcipar²; Claudia M. Lagier^{1*}

1. IQIR, Unidad Analítica, Fac. Cs. Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR. Rosario -2000-
2. LATI, Laboratorio de Tecnología Inmunológica, Fac. de Bioquímica y Cs. Biológicas, UNL. Santa Fe -3000-
*e-mail: clagier@fbioyf.unr.edu.ar; lagier@iquir-conicet.gov.ar

Introducción

El biodiesel es un combustible biodegradable que ha ido ganando terreno en los últimos años como sustituto del gasoil mineral. Se obtiene a partir de aceites vegetales o grasas animales por procesos de esterificación o trans-esterificación generando a su vez, como subproductos de reacción, diversos acilglicéridos y glicerol libre, cuya suma se denomina glicerol total. La cantidad de estos polialcoholes incoloros contenidos en el biodiesel se toma como un parámetro de calidad. Esto es así, debido a que la combustión de dichos compuestos no solo daña los motores sino que además genera residuos nocivos, haciendo necesaria la existencia de normas que regulan los límites máximos tolerados de estos residuos. Los estándares de biodiesel tomados usualmente como referencia en Europa y EE.UU. están regulados por las normas EN 14214 y ASTM D 6751, respectivamente [1,2]. Las regulaciones mencionadas incluyen los métodos de ensayos EN 14105 y ASTM D 6584, estableciendo los límites máximos de glicerol libre en 0,020% (mol mol⁻¹) y 0,020% (p/p), respectivamente, mientras que el glicerol total máximo se establece en 0,25% (mol mol⁻¹) y 0,240% (p/p), respectivamente. Estas determinaciones dentro de la matriz compleja que representa el biodiesel utilizan técnicas separativas como cromatografía gaseosa y HPLC.

En la actualidad, cada vez son más los pequeños productores que preparan su propio biocombustible, naciendo con ello la necesidad de contar con un método para evaluar su calidad cuantificando el contenido de glicerol libre y total, que genere el mínimo consumo de solventes, que pueda prescindir de equipos sofisticados, técnicos especializados y que resulte económico y amigable con el medioambiente.

Con la finalidad de respetar los principios de la Química Verde, se propone una metodología que permite minimizar las cantidades de reactivo y muestra consumidos en cada determinación, llevando los volúmenes al orden de los microlitros.

Materiales y métodos

La metodología propuesta utiliza una técnica colorimétrica sobre soporte de papel para cuantificar las impurezas en el biocombustible. La cuantificación del glicerol se basa en la generación de un producto coloreado a partir del polialcohol o los acilglicéridos, enzimas y reactivos que producen una quinonimina. La concentración del producto de reacción es proporcional a la intensidad de color generado, que a su vez es proporcional a la sumatoria del glicerol libre y los acilglicéridos en la muestra adicionada. Las medidas colorimétricas se realizaron utilizando una aplicación gratuita, PhotoMetrix, instalada en un dispositivo móvil [3].

Para determinar el glicerol total, se emulsionaron las muestras de biodiesel utilizando un detergente no iónico, se adicionaron los reactivos, se permitió el tiempo

de reacción pertinente y se evaluó por el método multienzimático, tras la siembra del producto sobre discos de papel. Para determinar el glicerol libre, se realizó una extracción con agua con agitación manual durante dos minutos, considerando que todo el glicerol libre del biodiesel fue extraído a la fase acuosa con la que tiene mayor afinidad y se determinó por el mismo método la cantidad de glicerol en dicha fase.

Se realizaron curvas de calibrado por el método propuesto utilizando soluciones patrón de glicerol en 7 niveles de concentración y 3 réplicas para cada nivel y se ajustaron con una rutina del programa MATLAB. Luego se realizaron las medidas en muestras reales de biodiesel de soja y se compararon estadísticamente los resultados obtenidos utilizando el método propuesto y el de referencia por medio del programa MATLAB.

Resultados y discusión

Una vez construida la curva de calibrado se analizaron los resultados con MATLAB y se obtuvieron los siguientes parámetros: Pendiente $0,60461 \pm 0,051436$, DS $0,024567$; ordenada al origen $0,019049 \pm 0,0096155$, DS $0,0045925$ y el DS de los residuos, $s(y/x)$ fue $0,014616$. El programa reportó las siguientes cifras de mérito: Sensibilidad, $0,60461 \text{ mM}^{-1}$, sensibilidad analítica, $41,3654 \text{ mM}^{-1}$, límite de detección, $0,05494 \text{ mM}$, límite de cuantificación, $0,1589 \text{ mM}$ y rango lineal, $0,16 - 0,38 \text{ mM}$. Esta evaluación previa del método permitió establecer su confiabilidad.

Se evaluaron entonces los valores del contenido de glicerol libre y glicerol total en muestras de biodiesel reales conteniendo diferentes cantidades de estos residuos y cuyas concentraciones habían sido previamente determinadas por el proveedor utilizando el método de referencia, cromatografía gaseosa (CG). En estas determinaciones, se trabajó realizando curvas de 3 puntos, blanco y 2 diluciones y el desconocido, simultáneamente. Este procedimiento fue adoptado como modo de independizarse de variables como la intensidad lumínica al momento de determinar la intensidad de color de la muestra. El análisis estadístico de los resultados permitió evidenciar que el método propuesto predijo resultados del contenido de glicerol libre y total en biodiesel, con valor cercanos a los arrojados por el método de referencia.

Referencias

- 1- Rutz D. and Janssen R.. Overview and Recommendations on Biofuel Standards for Transport in the EU. European Committee for Standardization, 2006.
https://ec.europa.eu/energy/intelligent/projects/sites/iee-projects/files/projects/documents/biofuel_marketplace_biofuel_standards_for_transport_in_the_eu.pdf
- 2- American Society of Testing Materials, Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels.
<https://www.astm.org/Standards/D6751.htm> . 2018.
- 3- G.A. Helfer, V.S. Magnus, F.C. Böck, A. Teichmann, M.F. Ferrao, A.B. Da Costa, PhotoMetrix: An Application for Univariate Calibration and Principal Components Analysis Using Colorimetry on Mobile Devices. J. Braz. Chem. Soc. 28 (2017) 328-335.

RETENCIÓN DE Cr(VI) EN MATRICES CEMENTICIAS:

INFLUENCIA DEL VIDRIO MOLIDO

Laveglia A., Trezza M. A. y Rahhal V. F.

Facultad de Ingeniería (UNCPBA) y CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET),
Av del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría, Argentina. agustin.laveglia@fio.unicen.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Para contribuir a disminuir el impacto ambiental de sus actividades, es necesario que la humanidad tome decisiones respecto a los residuos que produce. Dentro de estos residuos, el vidrio resulta de particular interés para la industria cementera, debido al alto contenido de sílice que posee. Según un informe publicado en el año 2015 por la UNEP alrededor del 6% de los residuos sólidos (RS) del mundo están constituidos por vidrios (más de 40 millones de toneladas vidrio/año) [1].

Trabajos previos permiten asegurar que el cemento portland con reemplazo parcial de residuo de vidrio molido genera un producto ecoeficiente y con adecuadas propiedades ingenieriles [2, 3]. La eficiencia en la inmovilización de metales pesados de la matriz de cemento portland está vinculada con la microestructura de la pasta hidratada, especialmente con la distribución del tamaño de poro y la porosidad. El problema de los residuos con cromo (VI y III) ha sido tratado [4] tomando ventaja de la reacción de hidratación del cemento Portland. El vidrio molido por su tamaño y distribución granulométrica genera una matriz cementícea menos porosa y permeable.

Aprovechando la estructura porosa generada por la incorporación de GM, en este trabajo se presentan los avances del estudio de la eficiencia de un cemento mezcla con 20% de vidrio molido en la solidificación/estabilización (S/S) de Cr(VI).

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de este trabajo se utilizó un cemento portland normal (CP) y vidrio de descarte molido (GM), proveniente de botellas de diferentes colores. La composición mineralógica del cemento, calculada con las fórmulas de Bogue es 60% C₃S, 16,4% C₂S, 3,8% C₃A y 11,5% C₄AF. El residuo de vidrio fue molido (molino de bolas de laboratorio) hasta que el retenido sobre el tamiz de 45 μm fuera menor a 12%. El cemento mezcla se preparó reemplazando cemento por 20% en peso de vidrio.

Como contaminante se utilizó K₂CrO₄ (p.a.) incorporado en porcentajes de 0.1, 0.5 y 1.0 en peso. Los ensayos de lixiviación se realizaron sobre pastas hidratadas con w/c=0.5 a 2, 7 y 28 días, las cuales fueron molidas, dispersadas en agua y agitadas por 24h a velocidad constante. La determinación del Cr(VI) lixiviado se realizó por colorimetría (IRAM 1514-correctada). El Cr(VI) soluble se determina por tratamiento con difenilcarbazida en medio ácido. El Cromo reacciona con la 1,5-diphenylcarbazine para

formar 1,5-diphenylcarbazona, la cual a su vez forma un complejo rojo. La absorbancia de la solución coloreada se mide a 540 nm, utilizando un colorímetro UV-Vis.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Porosidad de las pastas

El GM incorporado como reemplazo parcial del CP, actúa como adición activa, consumiendo el hidróxido de calcio generado durante la hidratación y generando silicato de calcio hidratado por reacción puzolánica [2]. La Tabla 1 muestra la porosidad (%) de las pastas a 7 y 28 días.

Tabla 1. Porosidad (%) de las pastas

Muestra	CP	GM20
7d	7,60	7,89
28d	6,99	6,47
Δ Porosidad	0,61	1,42

La porosidad disminuye con la edad debido al avance de las reacciones de hidratación que rellenan los poros de la estructura. La contribución puzolánica del GM se evidencia con la mayor variación de porosidad entre 7 y 28 días.

Lixiviación de Cromo

Se evaluó la eficiencia en la retención de Cr(VI) introducido como contaminante artificial en porcentajes variables. La Figura 1 muestra la concentración de Cr(VI) lixiviado a 2, 7 y 28 días para los diferentes porcentajes de K_2CrO_4 incorporado.

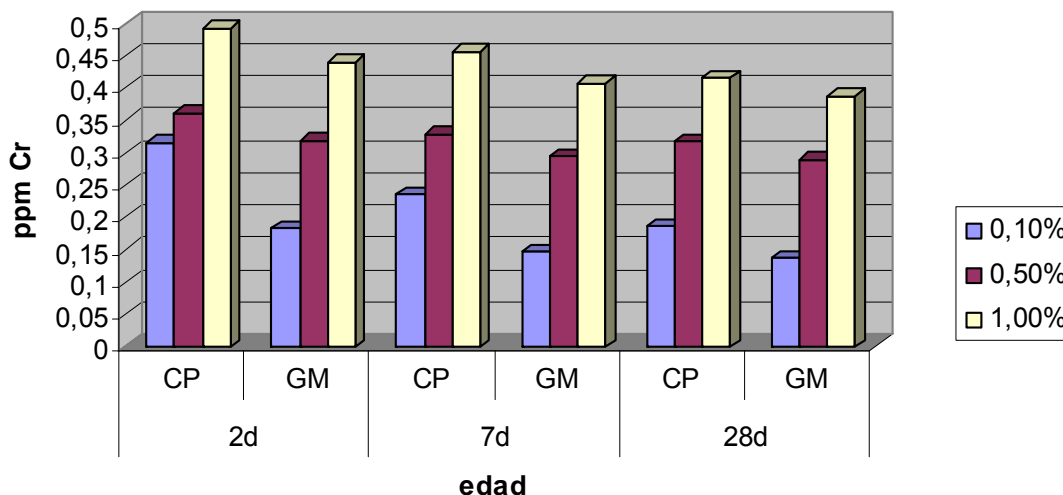


Figura 1. Variación de la concentración de Cr lixiviado para las pastas estudiadas.

Para todos los casos estudiados a medida que transcurre el tiempo, el Cr lixiviado disminuye. Esto se atribuye a la disminución de la porosidad de la pasta por el avance de la hidratación. Cuando el Cr incorporado es el 0.1% se observan grandes diferencias entre las muestras CP y GM, esta última lixivía prácticamente la mitad que



la pasta de CP a 2 días. Sin embargo, con la edad, esta diferencia disminuye. Si el porcentaje de Cr incorporado es 0,5% la tendencia es similar pero la diferencia entre ambos tipos de pastas disminuye.

Cuando se incorpora 1% de cromo, la pasta con GM lixivió siempre menor cantidad de Cr(VI) pero las diferencias con la pasta CP son menores. Considerando que todas las muestras GM poseen un 20% en peso menos de cemento, es evidente la contribución del vidrio a la retención.

Más allá de las diferencias analizadas, ambas pastas son muy eficientes respecto a la retención de Cr(VI), alcanzando porcentajes mayores a 98% a toda edad.

CONCLUSIONES

La eficiencia del GM en la retención de Cr(VI) por pastas cementicias se pone de manifiesto al disminuir la porosidad de las muestras por la reacción puzolánica. Sin embargo, la eficiencia en la inmovilización del contaminante a edad temprana podría vincularse con una estabilización química que será objeto de futuros estudios.

Estas pastas ecoeficientes permiten una elevada retención del Cr(VI), generando un cemento de baja emisión de CO₂ y contribuyendo a dar depósito final a los residuos de vidrio.

REFERENCIAS

- [1] United Nations Environment Programme. (2015). Global Waste Management Outlook. Published as part of the "Global Waste Management Outlook".
- [2] Laveglia, A., Trezza, M. A. (2017). Valorización de residuos de vidrio en materiales cementantes ecoeficientes. Published as part of proceedings of the 6th Meeting of Young Researchers in Materials Science and Technology - JIM 2017. Buenos Aires, Argentina, 17-18 August 2017
- [3] Maraghechi, H. et al (2014) Pozzolanic reactivity of recycled glass powder at elevated temperatures. Cem. Con. Comp. 53, 105-114.
- [4] Trezza, M.A., Scian, A.N. (2007) Waste with chrome in Portland cement clinker production, J. Hazard. Mater. 147, 188-196.

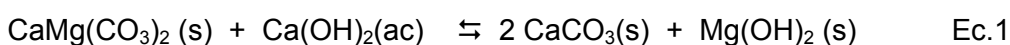
**DEDOLOMITIZACIÓN DE DOLOMITAS BONAERENSES
EN SISTEMAS CEMENTICEOS**

M.A.Trezza, A. Di Salvo Barsi, E.F.Irassar

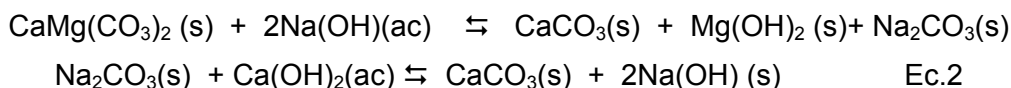
Facultad de Ingeniería (UNCPBA) y CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET),
Av. del Valle 5737, Olavarría, Argentina.
mtrezza@fio.unicen.edu.ar

Introducción:

El uso de agregados dolomíticos en algunos casos, se asocia con procesos de expansión y agrietamiento que deterioran las estructuras de hormigón. El proceso aceptado puede resumirse:



Se informa que esta reacción se realiza en dos etapas y necesita la presencia de álcalis [1].



La gran abundancia de rocas dolomíticas en la zona de Olavarría y el escaso valor agregado durante su uso como agregado en hormigones, ha generado el interés de estudiar su potencial aplicación como filler en los materiales cementicios. Previo a su uso, se debe descartar la posibilidad de estas rocas de sufrir a corto o mediano plazo dedolomitización. Dada la amplia extensión del uso del filler calizo en los cementos comerciales, y de aceptarse su reemplazo por filler dolomítico es imprescindible conocer su estabilidad en presencia de otras adiciones activas al cemento Pórtland como son las arcillas caoliníticas e ílticas calcinadas pues está demostrado que este problema está asociado a rocas dolomíticas que contiene arcillas, las que proveen sílice al sistema [1].

En este trabajo se estudia los procesos de disolución/dedolomitización de una roca dolomítica (D) finamente molida en diferentes medios alcalinos y su interacción con adiciones activas que proporcionan cantidades variables de alúmina (metacaolín (MK) y arcillas illíticas calcinadas (AIC)). El estudio se realiza a 40 °C y los medios estudiados son agua (H), solución saturada de hidróxido de calcio (CH) y solución simulada de agua de poro (AP). En el mismo camino, se estudia la interacción con el cemento Pórtland (CP) y el medio alcalino que genera su hidratación.

Experimental

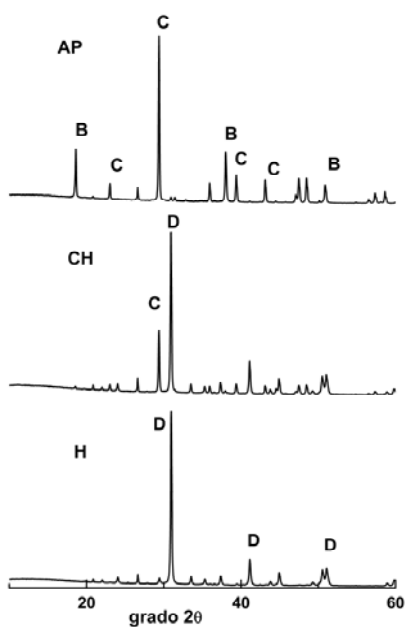
En este trabajo la dolomita finamente molida [2] se dispersó en los diferentes medios: H, CH y AP (0.45M KOH + 0.15M NaOH) en proporción 1:100. De igual manera se procedió con mezclas D/MK y D/AIC en proporción 1:1. El ensayo se realizó a la temperatura de 40°C y la duración del experimento fue de 14 días. Transcurrido ese tiempo el sólido fue separada del líquido por filtración, se secó a 40°C y se identificaron las fases presentes por Difracción de rayos X (DRX).

Por último, se utilizó una mezcla de D y CP (1:1) y se dispersó en agua (1:100) aquí el medio lo determina la disolución del calcio proveniente de la hidratación del CP y se analizó a la edad de 2, 7 y 14 días de hidratación.

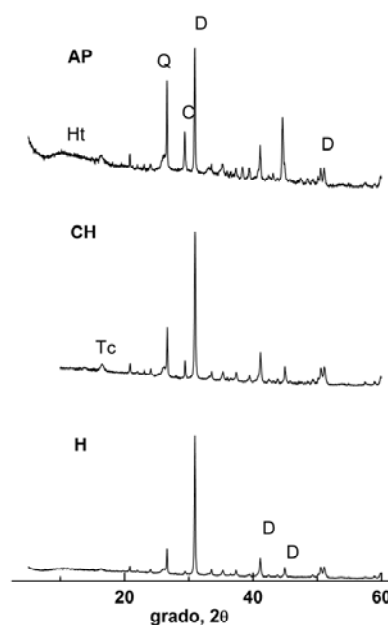
Resultados y Discusión

La Figura 1, muestra los difractogramas de los sistemas estudiados

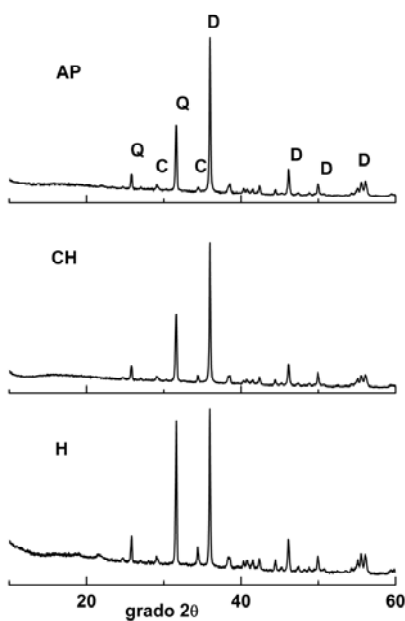
a)



b)



c)



d)

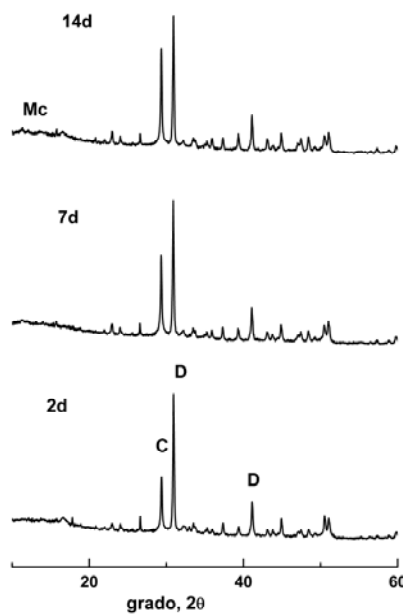


Fig.1: DRX a 14 días a) D, b) D:MK, c) D:AIC, y d) D:CP
a 2, 7 y 14 días

B: brucita, Q: cuarzo, C: calcita, D:dolomita, Ht: hidrotalcita, Mc: monocarboaluminato

En CH o AP (Figura 1-a) se observa la formación de calcita (C) y brucita (B) para lo cual se requiere de la previa disolución de la D quien aporta los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y CO_3^{2-} a la solución. Dada su baja solubilidad, la D se mantiene estable en agua (pH neutro y sin aporte externo de Ca^{2+}), pero se desestabiliza cuando el pH es muy alto [3]. En CH, comienza a formar B y C. Sin embargo, el pH cae rápidamente (2-5 días) y en consecuencia C y D coexisten al final del experimento. En AP (pH=14) la disolución de la D aporta los iones necesarios para la formación de C y B hasta consumir la totalidad de D. Diversos autores [1,4] han reportado que el proceso de dedolomitización, nucleación y crecimiento de la calcita requiere de la contribución externa de iones Ca. Sin embargo, en este caso hay una muy buena cristalización de ambas fases y ausencia de D remanente. El mecanismo de reacción se corresponde, con la Ec. 2 y como fuera reportada por Min [3] la presencia de álcalis promueve la disolución del CO_3^{2-} .

En el sistema D+MK, junto los picos de la D se observan los picos del Q aportado por el MK. El MK aporta un alto contenido de alúmina y por su actividad puzolanica consume el CH. Cuando en el sistema tiene iones Ca^{2+} extras (por el CH) estos no forman mayoritariamente C, sino que en la zona baja del espectro se observan fases AFm (hemi, monocarboaluminato de calcio) y/o AFt (tricarboaluminato de calcio) que van variando según el contenido de iones Ca^{2+} , y CO_3^{2-} disueltos e incluso se forman algunos compuestos con Mg^{2+} del tipo hidrotalcita (Ht, $2\theta = 13.6^\circ$). $(\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$

En el sistema D+AIC se observa junto a los picos de la D, los correspondientes al Q aportado por la arcilla. En este sistema no se observa el progreso de la delomitización para ninguno de los medios analizado, solamente una mínima cantidad de C aportada por la arcilla.

En el sistema D:CP (Figura 1-d), el crecimiento del pico de C respecto al de D con el tiempo se atribuye al proceso de dedolomitización. Los iones calcio extra los aporta el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ generado por la hidratación del CP, en consecuencia, el proceso avanza a medida que el Ca^{2+} está disponible [4]. A los 14 días, se identificó la presencia de Ht $(\text{Mg}_{4+x}\text{Al}_2(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O} - 2\theta = 11.7^\circ)$ donde se ubicaría el Mg disuelto como se reporta en la literatura [5 -7].

Conclusiones

El proceso de delomitización de la dolomita bonaerense estudiada se desarrolla por la presencia de portlandita y con mayor intensidad ante la presencia de álcalis formando brucita. En sistemas cementicios con alúmina presente (como en el metacaolín) el magnesio se identifica en fases como hidrotalcita. Si el contenido de alúmina es bajo esto no ocurre. Cuando el calcio proviene de la disolución de la portlandita en la pasta de cemento, el proceso de delomitización es muy lento.

Referencias

- 1- García E. et al., Cem Concr Res 33(2003) 1443-1448.
- 2- Di Salvo Barsi A. et al., memorias VIII Congreso Internacional de la AATH (2018).
- 3- Min et al. Cem Concr Res 23 (1993) 1397-1408.
- 4- Krishnam S. et al. Cem Concr Res 108 (2018) 116-128.
- 5- Wiyantoko B. et al. Procedia Chemistry 17 (2015) 21- 26
- 6- Zajak M. Cem Concr Res 65 (2014) 21-29.
- 7- Xu J. et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(11): 1588-1594

XXXII CONGRESO ARGENTINO DE QUÍMICA

Sección: 05) Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

ENCAPSULADO DE ACEITE DE LINO A PARTIR DE EMULSIONES CON GOMA ARABIGA Y DODECILSULFATO DE SODIO OBTENIDAS CON PROCESADOR ULTRASÓNICO Y HOMOGENEIZADOR DISPERSADOR

María de la Paz Miguel, Claudia Vallo.

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (7600) Buenos Aires, Argentina- INTEMA (CONICET), Juan B. Justo (4302) Buenos Aires, Argentina.

maria.miguel@fi.mdp.edu.ar.

Introducción

Con la finalidad de prolongar la vida útil de los recubrimientos poliméricos protectores de piezas metálicas se investiga la incorporación de cápsulas con agentes de reparación que actúen en caso de que el recubrimiento experimente microfisuras. Estas microfisuras pueden ser de origen térmico, mecánico o químico y podrían dejar expuesta la superficie metálica a la acción de especies corrosivas. La propiedad de autorreparación que se busca desarrollar en los materiales surge del comportamiento observado en seres vivos cuando los tejidos sufren una lesión. En un material el proceso de autorreparación se desencadenaría ante un estímulo externo que provocaría la ruptura de las cápsulas, liberándose así el agente reparador de daños. Los aceites secantes con elevado porcentaje de ácidos grasos insaturados se investigan como potenciales agentes reparadores ya que pueden polimerizar en presencia del oxígeno del aire formando una película y ayudando a reparar al revestimiento dañado [1,2].

Se han ensayado diferentes métodos para el encapsulado de agentes reparadores. El encapsulado de aceite de lino (AL) con poli(urea-formaldehído) (PUF) o poli(melamina-formaldehído) (PMF) típicamente se realiza por polimerización en emulsión [3, 4, 5].

El diámetro de las cápsulas depende de las condiciones empleadas para preparar la emulsión, como el dispositivo empleado para preparar la emulsión (agitador magnético, agitador mecánico, homogeneizador dispersador o procesador ultrasónico), el tiempo y la velocidad de agitación o la potencia entregada, la clase y cantidad de surfactantes y/o estabilizantes utilizados, entre otros factores. Se desea obtener un polvo de cápsulas que eventualmente se pueda incorporar a una pintura usada como revestimiento protector. En el presente trabajo se compara el material obtenido cuando se encapsula aceite de lino con PMF por dos rutas de síntesis que difieren esencialmente en la relación de las materias primas utilizadas y en la forma de preparación de la emulsión, ya sea mediante un procesador ultrasónico o mediante un homogeneizador dispersador.

Metodología

Síntesis I: Para la obtención del prepolímero se colocan 1.8 g de melamina y 3.5 g de solución de formaldehído al 37 % en un vial con 5 ml de agua destilada, se ajusta el pH a

8-9 con trimetilamina (TEA) y se deja reaccionar a 60-70 °C en una placa con agitación magnética a 300 rpm durante una hora. Se prepara la emulsión de 3.65 g de AL en 25 mL de agua destilada mediante el procesador ultrasónico (tipo de sonda, amplitud, tiempo). En un vaso de precipitado de 250 mL que contiene 50 mL de agua se agregan 20 mL de solución de dodecilsulfato de sodio (SDS) al 5% (p/p) y se ajusta el pH a 8-9 con TEA. Se agita el sistema a 600 rpm con un agitador mecánico. Se agrega la emulsión y luego de 15-20 minutos se agrega el prepolímero. Diez minutos más tarde se adiciona 10 mL de solución de goma arábica (GA) 20% (p/p) y posteriormente 0.36 g de NH_4Cl y 0.18 g de resorcinol disueltos en 10 mL de agua destilada. Luego se comienza a descender lentamente el pH mediante goteo de ácido acético diluido al 5% (p/p) hasta llegar a un valor de pH de 4,5 mientras se aumenta gradualmente la temperatura hasta 60 °C. Se deja reaccionar el sistema por 1.5 horas a 60 °C, manteniendo la agitación. Después el sistema se enfría, se neutraliza mediante solución de NaOH al 5% (p/p) y posteriormente se detiene la agitación.

Síntesis II: El prepolímero se obtiene de la misma forma. Se prepara la emulsión de 10.9 g de AL en un vaso de precipitado que contiene 30 mL de agua destilada, 10 mL de solución de GA al 5% (p/p) y 10 mL de solución de SDS al 5% (p/p) y se ajusta el pH a 8-9 con TEA. La emulsión se realiza mediante el homogeneizador dispersador a 11000 rpm durante 5-15 minutos hasta homogeneizar el sistema. La emulsión se añade lentamente en un vaso de precipitado de 250 mL que contiene 50 mL de agua y se agita el sistema a 600 rpm con un agitador mecánico. Luego de 15-20 minutos, se agrega el prepolímero. Diez minutos más tarde se adicionan 0.36 g de NH_4Cl y 0.18 g de resorcinol disueltos en 10 mL de agua destilada. Luego se comienza a descender lentamente el pH mediante goteo de ácido acético diluido al 5% (p/p) hasta llegar a un valor de pH de 3-4 mientras se aumenta gradualmente la temperatura hasta 60 °C. El procedimiento continúa de la misma forma [5].

Los productos de reacción (cápsulas y polímero libre) se separan por centrifugación del medio de reacción y se realizan lavados del material con agua/etanol. Por microscopía óptica y SEM se observa la formación de cápsulas y su morfología.

Conclusión

En la síntesis I se obtuvieron cápsulas de mayor densidad que el agua y se encontraban aglomeradas. Estos resultados difieren de lo hallado en la síntesis II en la cual se observaron cápsulas de mayor tamaño y de menor densidad que el agua, y además el material se encontraba como un polvo suelto.

Referencias

- 1- G. Kurt Çömlekçi, S. Ulutan. Encapsulation of linseed oil and linseed oil based alkyd resin by urea formaldehyde shell for self-healing systems. Prog. Org. Coat. 121 (2018) 190-200.
- 2- Haiyan Li, Yexiang Cui, Huaiyuan Wang, Yanji Zhu, Baohui Wang. Preparation and application of polysulfone microcapsules containing tung oil in self-healing and self-lubricating epoxy coating. Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects 518 (2017) 181-187



- 3- D. Abrantes Leal, I. C. Riegel Vidotti, M. Guerreiro Silva Ferreira, C. E. Bruno Marino. Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection. *Corrosion Science* 130 (2018) 56-63.
- 4- A. Khalaj Asadi, Morteza Ebrahimi, Mohsen Mohseni, Preparation and characterization of melamine-urea-formaldehyde microcapsules containing linseed oil in the presence of polyvinylpyrrolidone as emulsifier, *Pigment & Resin Technology* 46 (4) (2016).
- 5- María de la Paz Miguel, Claudia I. Vallo. Influence of the emulsifying system to obtain linseed oil-filled microcapsules with a robust poly (melamine-formaldehyde)-based shell. *Prog. Org. Coat.* 129 (2019) 236-246.

32º CONGRESO ARGENTINO DE QUIMICA
Sección 05: Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

**PROLONGACION DEL TIEMPO DE FRAGUADO EN CEMENTOS Y HORMIGONES
REFRACTARIOS DE LIGA MAGNESIA-FOSFATO**

Nora Hipedingler, Alberto Scian y Esteban Aglietti

CETMIC: Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica,
C.C. N°49, (1897)-M.B.Gonnet, La Plata.
Dto.Construcciones, Fac.Ingeniería, Univ.Nac.La Plata, 115 y 48, (1900)-La Plata.
norahipe@ing.unlp.edu.ar

Introducción

Los materiales basados en la liga magnesia-fosfato presentan, como características distintivas, tiempos de fraguado muy breves y rápido desarrollo de resistencia, siendo principalmente usados para reparaciones de estructuras de hormigón dañadas en las que el tiempo fuera de servicio es primordial. En climas muy calurosos o cuando se requieren tiempos más prolongados para su colocación, se vuelve indispensable el empleo de retardadores. Los aditivos comúnmente usados para los cementos de liga hidráulica no son efectivos para los de liga química. Bórax, ácido bórico y tripolifosfato sódico son los retardadores que generalmente se utilizan en los cementos de magnesia-fosfato para aplicaciones en la industria de la construcción [1-4]. Para aplicaciones refractarias, el ácido bórico podría ser utilizado pero en pequeñas cantidades ya que también es un fundente. En este trabajo se estudió su eficiencia para prolongar el tiempo de fraguado de un cemento/hormigón refractario de liga química, formulado como precursor de cordierita-mullita (muy utilizada por su baja expansión térmica y excelente resistencia la choque térmico).

Experimental

El cemento se preparó mezclando sílice volátil, alúmina calcinada y óxido de magnesio (calcinado a muerte), en proporción estequiométrica de la cordierita (SiO_2 :51,4%, Al_2O_3 :34,9% y MgO :13,7%), con adiciones de 0,2%, 0,4% y 1% de ácido bórico. Estos sólidos fueron ligados con una solución acuosa de ácido fosfórico (relación en peso $\text{MgO}/\text{H}_3\text{PO}_4=1$ y agua/sólidos=0,49). Los hormigones fueron diseñados con 40% (en peso) de la mezcla cementícea y 60% de áridos refractarios (de cordierita-mullita, entre mallas 8-50 ASTM). Se fabricaron probetas de $25 \times 25 \times 150 \text{ mm}^3$, se secaron a 110°C y se calcinaron 2h a 1350°C .

El tiempo de fraguado (inicial) de los cementos fue medido con la aguja Vicat (lineamientos norma ASTM C-191, sin curado, lecturas cada 1-2 minutos). La porosidad abierta fue determinada por el método de inmersión en agua (ASTM C-20). El análisis dilatométrico de los hormigones (crudo y calcinado) fue determinado en un equipo Netzsch a $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Los módulos de resistencia a la flexión (MOR) fueron medidos en un equipo J.J.Lloyd Instruments Limited T22K. La resistencia al choque térmico fue evaluada a través de la pérdida de resistencia mecánica después de tres ciclos de calentamiento-enfriamiento brusco, con $\Delta T \cong 1000^\circ\text{C}$ (MORch).

Resultados

En la Figura 1a se presentan las curvas de penetración en función del tiempo (ensayo

de Vicat) para los cementos con diversas cantidades de ácido bórico. La Figura 1b muestra que el tiempo de fraguado aumentó linealmente con el incremento del contenido de retardador, dentro del rango ensayado. La adición de 0,4% de ácido bórico prácticamente duplica el tiempo de fraguado y la de 1% lo triplica.

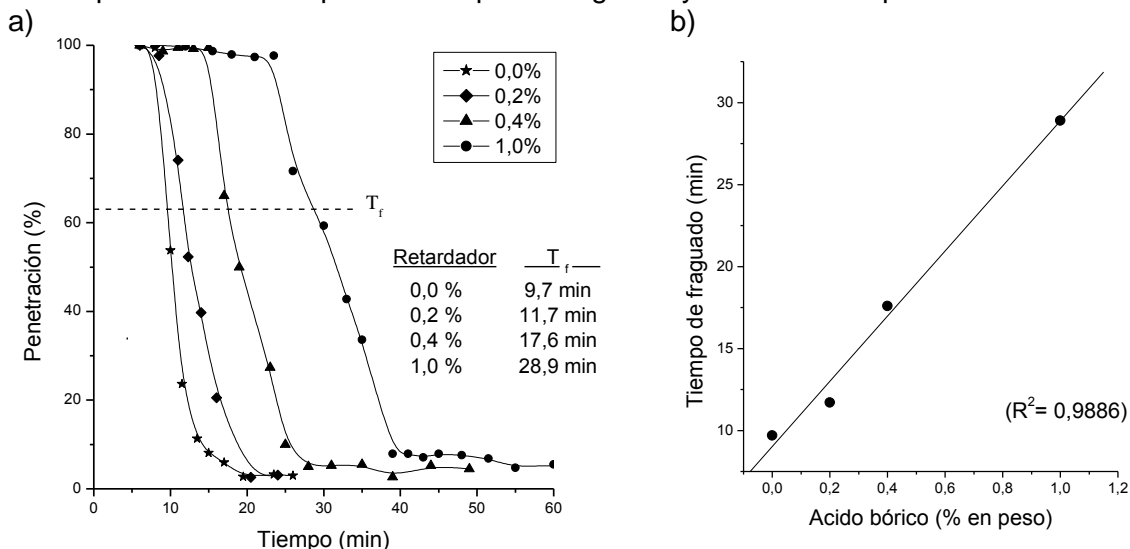


Figura 1: a) Curvas de penetración versus tiempo y b) Tiempo de fraguado versus contenido de ácido bórico adicionado al cemento (Temperatura ambiente=26°C).

Según experiencias realizadas, la máxima cantidad de retardador que puede utilizarse es 0,4%, ya que probetas preparadas con porcentajes mayores sufrieron grandes deformaciones al ser calentadas a 1300°C (el ácido bórico es formador de vidrio). En caso de ser necesario extender aún más el tiempo de fraguado habría que utilizar una magnesia menos reactiva, o enfriar el agua de mezclado o variar la relación magnesia/fosfato. Experiencias empleando 0,2% y 0,4% de ácido cítrico no resultaron satisfactorias.

Los hormigones refractarios se prepararon mezclando el cemento con 0,4% de retardador y los áridos de cordierita-mullita de granulometría adecuada. La Figura 2 muestra las dilatométrías obtenidas.

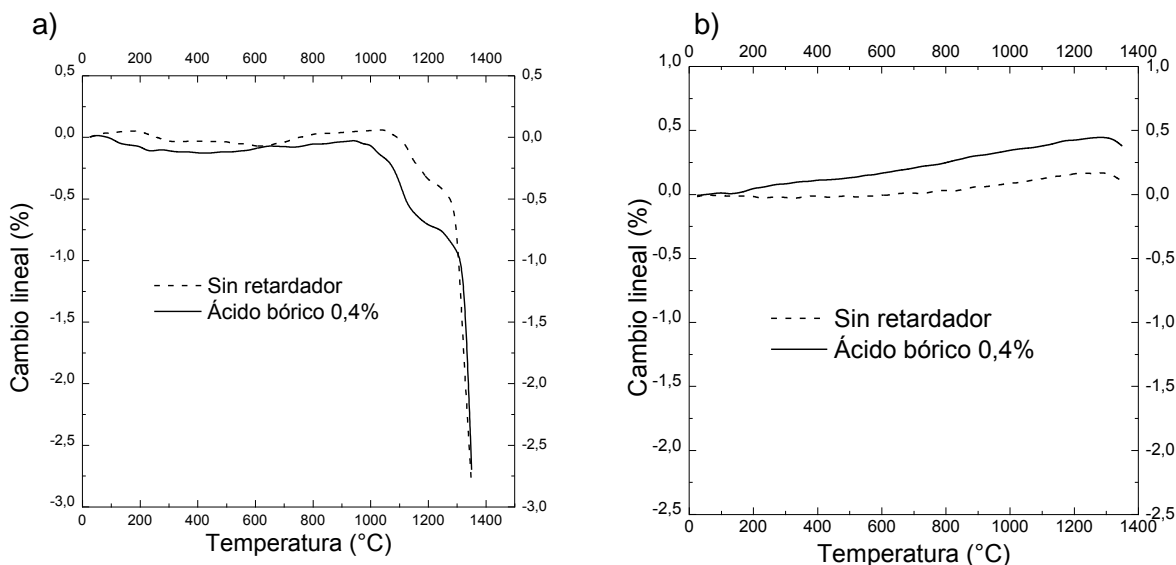


Figura 2: Curvas dilatométricas, sin y con 0,4% de retardador: a) del hormigón crudo, seco a 110°C y b) del hormigón calcinado a 1350°C.

La contracción de los hormigones crudos se produjo en dos etapas (dos escalones) y el valor final a 1350°C fue importante ($\approx 2,8\%$) para ambos hormigones, indicando que dicha temperatura de calcinación es demasiado elevada para estos materiales fosfáticos. La contracción del hormigón con 0,4% de ácido bórico comenzó antes a causa de la formación de fase vítrea. Las curvas dilatómetricas de los hormigones calcinados a 1350°C presentaron una expansión continua hasta alrededor de 1300°C y luego comenzó la contracción. El cambio lineal (dilatación) fue mayor para el hormigón con retardador (0,38%). Entre las propiedades medidas, ver Tabla I, el coeficiente de expansión térmica fue el más afectado por la adición del retardador.

Tabla I: Algunas propiedades del hormigón de liga magnesia-ácido fosfórico sin retardador y con 0,4% de ácido bórico

<i>Propiedad</i>	<i>Ácido bórico</i>	
	<i>0,0%</i>	<i>0,4%</i>
Peso específico aparente (g cm^{-3})	1,7	1,7
Porosidad aparente (%)	29,4	30,5
Coeficiente de expansión térmica entre 25 y 1000°C ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) $\times 10^6$	0,9	3,5
MOR _{110°C} (MPa)	1,2	0,8
MOR _{1350°C} (MPa)	10,2	9,5
MOR _{ch} (3 ciclos) (MPa)	2,7	2,1
R _{res} (%)	26,7	22,4

El peso específico fue el mismo para ambos hormigones pero la porosidad fue ligeramente superior para el hormigón con retardador. En cuanto al comportamiento mecánico, se observa que los módulos de rotura (MOR) del hormigón con retardador disminuyeron con respecto al hormigón sin retardador. La resistencia residual porcentual, $R_{\text{res}} = \text{MOR}_{\text{ch}} / \text{MOR}_{1350^{\circ}\text{C}} \cdot 100$, representa la resistencia mecánica que le queda al material luego de ser sometido al choque térmico. Los valores obtenidos son aceptables si se considera la severidad del ensayo. El hormigón con retardador presentó un buen comportamiento al choque térmico a pesar del incremento en su coeficiente de expansión térmica. Probablemente, el aumento de la porosidad producido por la adición de ácido bórico facilitó la relajación de tensiones internas, mejorando la capacidad del material para soportar cambios bruscos de temperatura.

Conclusiones

La adición de pequeñas cantidades de ácido bórico a los hormigones refractarios de liga química magnesia-fosfato resultó apropiada en los casos donde es indispensable prolongar el tiempo de fraguado (climas muy cálidos, aplicaciones complejas, etc.) a expensas de un ligero deterioro en las propiedades mecánicas y en la resistencia al choque térmico. Adiciones de ácido bórico superiores a 0,4% prolongan considerablemente el tiempo de fraguado pero producen deformaciones dimensionales importantes cuando son sometidos a altas temperaturas.

Referencias

1. Sarkar, A.K., Am. Ceram.Soc.Bull., 69 (1990) 234-238.
2. Sugama, T. y Kukacka, L.E., Cem.Concr.Res., 13 (1983) 499-506.



3. Yang, Q. y Wu X., Cem.Concr.Res., 29 (1999) 389-396.
4. Hall, D.A. y Stevens, R., Cem.Concr.Res., 31 (2001) 455-465.

MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN DE LA EXPANSIÓN DE PELETS USADOS EN LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES ACUOSOS

Leonel A. Long^{(1)(a)}, Pablo M. Arnal^(1,2)

(1) CETMIC. Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, Camino Centenario y 506. M.B.Gonnet. cc. 49 cp 1897. Prov. Buenos Aires

(2) Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. 47 y 115 (1900) La Plata, Argentina

(a) leonel.long@cetmic.unlp.edu.ar

1. Introducción

Cuando absorbe agua, un material puede expandirse, siendo la expansión anisotrópica o isotrópica. Por ejemplo, pelets compuestos de carbón usados en la remoción de contaminantes de agua.

Al experimentar una expansión isotrópica, el área proyectada por un gran número de pelets es aproximadamente proporcional a su volumen.

En este trabajo, nos preguntamos si es posible medir la expansión de un sólido poroso con un proceso simple con la ayuda de un escáner comercial y de un software de procesamiento de imágenes de libre acceso.

2. Materiales y métodos

2.1 Tratamiento de las muestras a medir

Obtuvimos 5 muestras representativas de 30 pelets carbonosos por el método de cuarteo de un lote de pelets. Cada muestra fue fotografiada junto a una regla graduada en mm con un escáner (CanonScan LiDE 100) (Figura 1) 25 veces cambiando el orden de los pelets dentro del escáner. Luego a cada muestra se la sumergió en agua destilada utilizando un vaso de plástico de 100 ml tapado. Luego de 24 hs, sacamos los pelets del agua, los apoyamos sobre un papel para quitarles el excedente de agua y luego repetimos el proceso fotográfico descrito anteriormente.



Figura 1 – Proceso de fotografiado de pelets.

2.2 Obtención de áreas proyectadas de los pelets

Utilizando el software de procesamiento de imágenes de libre acceso (ImageJ) modificamos las fotografías obtenidas y medimos con precisión el área proyectada de cada pelet presente en la foto.

2.3 Determinación estadística de la expansión de pelets

Calculamos la sumatoria de las áreas de los 30 pelets en cada imagen a la que denominaremos área total. Luego calculamos la media de las 25 áreas totales por muestra obteniendo 5 áreas totales finales por tratamiento.

Para determinar diferencias significativas en el tamaño de las áreas totales finales entre los tratamientos (0 y 24 horas de inmersión en agua) realizamos dos pruebas estadísticas utilizando el software de libre descarga Infostat.

Realizamos un ANAVA [1] ($\alpha=0.05$) para determinar si el factor “tiempo de sumersión en agua” es influyente en el promedio del tamaño de las áreas totales de los pelets. Complementamos el análisis con un test de Tukey de comparación de medias.

Realizamos una prueba t-Student para dos muestras independientes ($\alpha=0.05$) [2] para evidenciar si las áreas totales finales de los pelets sumergidos durante 24 hs son distintas a la de los pelets sin sumergir. Esto es: $H_0: \mu_0 - \mu_{24} = 0$ y $H_1: \mu_0 - \mu_{24} \neq 0$.

2.4 Determinación de la diferencia mínima significativa (DMS)

Calculamos la DMS –i.e. la diferencia mínima significativa que podemos detectar con este método– que puede detectar el método para ambas pruebas estadísticas [3], [4] en función del grado de significación ($\alpha = 0.05$), la potencia estadística ($1 - \beta = 0.80$), la varianza común de los tratamientos (S^2), el número de replicados ($n=5$) y el número de tratamientos ($t=2$).

3. Resultados

3.2 Medias y varianza de las áreas totales de cada tratamiento

Tratamiento	Media áreas totales finales (cm)	Var (cm ²)
0	26,46	0,77
24	26,37	0,69

Tabla 1 – Media de las áreas totales finales de los tratamientos y sus varianzas.

3.3 Comparación estadística de la expansión de los pelets

Ambos métodos estadísticos concluyeron que la inmersión de los pelets en agua por 24 hs no produce una expansión significativa.

3.4 Diferencia mínima significativa detectada por el método

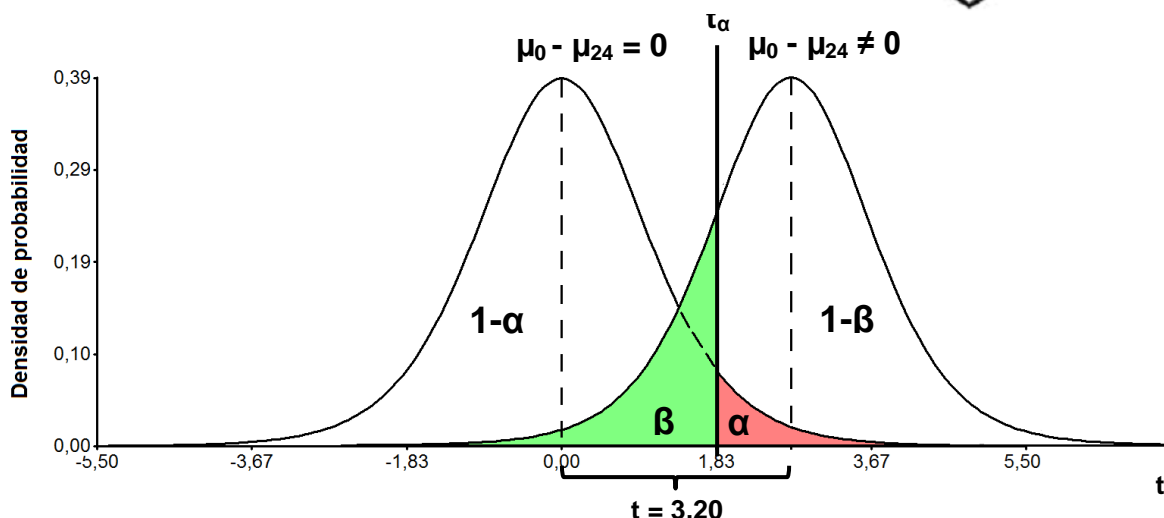


Figura 2 – Representación de la distribución del estadístico t para el caso en que H_0 es verdadera ($\mu_0 - \mu_{24} = 0$) y para el caso donde se rechaza H_0 ($\mu_0 - \mu_{24} \neq 0$). Las zonas de aceptación (izquierda) y rechazo (derecha) son delimitadas por el valor crítico $t_{\alpha, v} = 1.860$ con $\alpha = 0.05$ y $v = 8$. El valor mínimo que puede adoptar el estadístico t para poder rechazar H_0 con un grado de significación (α) de 0.05 y con una potencia estadística ($1 - \beta$) de 0.8 es de 3.20.

Siendo $t = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} = 3.20$ con $n_1 = n_2 = n = 5$ y S_1^2 y S_2^2 las varianzas estimadas de ambos

tratamientos (ver tabla 1) entonces la DMS ($\bar{y}_1 - \bar{y}_2$) detectada por el método es de 1.73 cm^2 . Lo que equivale a una DMS de 0.06 cm^2 por pelet.

4. Conclusión

Con este método simple, podemos determinar si la inmersión de pelets en agua produce una expansión significativa. Es un método versátil ya que es posible aumentar su precisión variando el número de replicados. Además, este método permite calcular la expansión mínima detectable con una potencia estadística del 80%.

5. Referencias

- [1] W. W. Hines and D. C. Montgomery, "Experimento de un solo factor completamente aleatorio," in *Probabilidad y estadística para ingeniería y administración*, Tercera., 1996, pp. 411–423.
- [2] W. W. Hines and D. C. Montgomery, "Pruebas de hipótesis sobre la media de una distribución normal, con varianza desconocida," in *Probabilidad y estadística para ingeniería y administración*, Tercera., 1996, pp. 360–361.
- [3] W. W. Hines and D. C. Montgomery, "Determinación del tamaño de muestra en experimentos de un solo factor," in *Probabilidad y estadística para ingeniería y administración*, Tercera., 1996, pp. 443–445.
- [4] W. W. Hines and D. C. Montgomery, "Elección del tamaño de la muestra," in *Probabilidad y estadística para ingeniería y administración*, Tercera., 1996, pp. 462, 463.

CARACTERIZACION TEXTURAL DEL SISTEMA MESOPOROSO (SiO₂-C) OBTENIDO POR LA TECNICA SOL-GEL

Damián E. Benito^{(1)*}, M. Barbara Lombardi^(1,2), Nora E. Hipedienger^(1,3), Alberto N. Scian^(1,2)

(1) *Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, C.C.49, B1897ZCA, Manuel B. Gonnert, La Plata, Buenos Aires, Argentina.*

(2) *Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 115 y 47, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.*

(3) *Departamento de Construcciones, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 115 y 48, (1900) La Plata, Buenos Aires, Argentina.*

* Correo Electrónico: benitodamian@cetmic.unlp.edu.ar

Introducción

En la actualidad los sistemas sol-gel y los materiales compuestos porosos presentan gran interés, especialmente el diseño de nuevas estrategias de síntesis para la fabricación de éstos.

Por ello, en el presente trabajo se obtuvo un material compuesto del sistema sílice-carbono, de la mezcla precursora TEOS-Resina mediante síntesis sol-gel [1].

Con la finalidad de obtener un sistema poroso reproducible, de distribución estrecha y controlable, se realizaron experiencias evaluando variables como tiempo y revoluciones de agitación; y humedad de secado.

Se realizaron 2 experiencias simultáneas, sin control y fijando tiempo de agitado, temperatura y humedad de secado/envejecimiento. Se mezclaron los precursores en 3, 6 y 9 minutos y a 500 rpm. El secado se realizó a 25°C a humedades relativas (%HR), 75%, 60% y 40% en forma consecutiva. Se realizó el curado calentando desde 80 hasta 180°C (velocidad: 10°C/hr) y finalmente, se calcinó a 1500°C en atmósfera reductora durante 3 hs. El material obtenido, se compone de SiO₂ amorfa y C pirolítico y se lo identificará como SCt-150 (SC= compuesto de Sílice y Carbono, 150= 1500°C, t= minutos de agitación: 3, 6 o 9).

El aislamiento de las redes se realizó calcinando a 900°C en atmósfera de aire durante 2 hs, obteniendo S-150 (Sílice) y atacando con HF durante 24 hrs, obteniéndose C-150 (carbón).

Se evaluaron los materiales obtenidos mediante microscopía de barrido electrónico (SEM), porosimetría de intrusión de Hg y superficie específica (BET).

Resultados

Microscopía SEM

En la fase silíceo (figura 1-a), se observó un sistema sinterizado con baja porosidad, similar a un vidrio, coincidiendo esto con la porosidad evaluada por BET. Para la fase C (figura 1-b), se observó una morfología rugosa, además, los análisis BET (tabla 1) arrojaron valores elevados, siendo éstos concordantes entre sí. Para el sistema compuesto (figura 1-c) se observó una red tridimensional similar a la carbonosa, con gran rugosidad en su superficie. Estas imágenes corresponden a un sistema en el que se han controlado las variables en su síntesis. Para el composito sintetizado sin control de variables (d, e y f) se observa una superficie heterogénea, identificando zonas concentradas en SiO₂ (esferas) y otras en C. Así, también se han encontrado fibras de SiC.

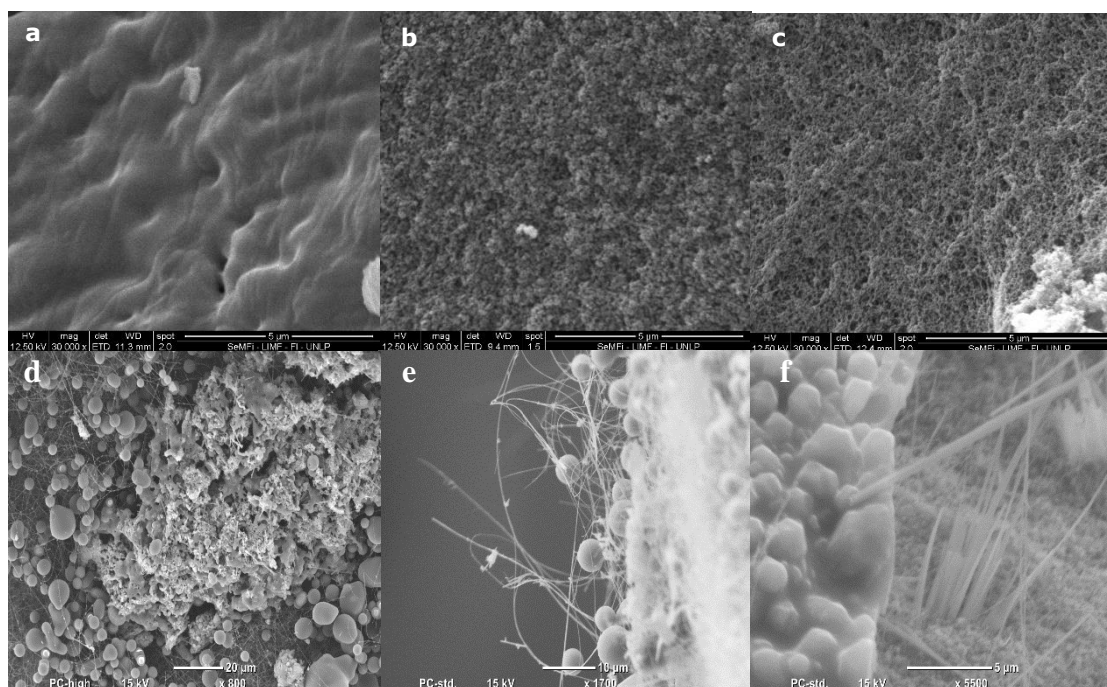


FIGURA 1. Microscopia de barrido electrónico a 30.000 X. a) S-150; b) C-150; c) SC-150. Imágenes d, e, f: SC (sin control) a 500, 1700 y 5500 X respectivamente.

Porosimetría de intrusión de Hg

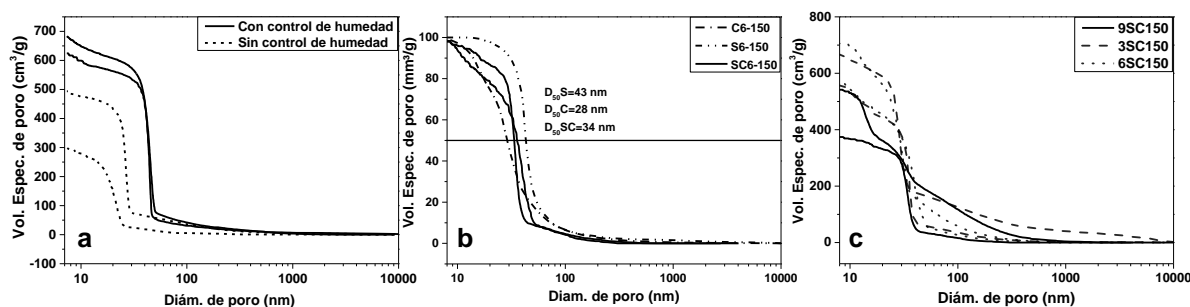


Figura 2. Distribución de tamaño de poros. a) comparación con/sin control de %HR y temperatura; b) distribución de los sistemas SC/S/C (escala normalizada) para el sistema $t=6$ min y secado a humedad controlada; c) Distribución de tamaño de poros para distintos tiempos de agitado en las mismas condiciones de humedad controlada para el secado.

Se evaluó la porosidad en el rango de diámetros de poro 7 – 10.000 nm para las distintas muestras. En la Figura 1-a se observa que para el sistema con control de la temperatura y HR durante su etapa de secado/envejecimiento se obtuvo repetitividad entre las muestras, mayor porosidad y distribución de poros más estrecha, concentrada entre 30 y 40 nm, mientras que al no controlar variables la distribución de tamaño no fue tan estrecha ni similares entre ellas, obteniéndose además, una menor porosidad en el rango medido.

En la figura 1-b se presentan las distribuciones en una escala normalizada, para S6-150, C6-150 y SC6-150 con control de secado y tiempo de agitación. Se observa una distribución estrecha para los tres sistemas, en donde los tamaños modales (D_{50}) fueron: S6=43 nm, C= 28 nm y SC =34 nm. El valor de V_{espec} de poros, para la fase carbonosa (C) presentó el valor máximo ~ 2200 mm³/gr, la fase sílicea el valor más pequeño ~ 380

mm³/gr y el sistema compuesto un valor intermedio entre los sistemas individuales ~500 mm³/gr. Resultados similares fueron obtenidos para la síntesis de 3 minutos.

Por último, para el gráfico 2c, se superponen las distribuciones para los sistemas obtenidos a 3, 6 y 9 minutos de agitación, no encontrándose una diferencia significativa entre los procedimientos, apreciándose una distribución media de los diámetros en torno a 32nm ± 4nm y un V_{espec.} de poro de 650 cm³/gⁱ. Las síntesis obtenidas a partir de 9 minutos proporcionan valores pequeños para V_{espec.} (450 cm³/g ± 100 cm³/g), y ésto sumado a la dificultad que presenta en los aspectos prácticos al encontrarse muy próximo al tiempo de gelificación, avala que se desestime para próximas experiencias.

Superficie Especifica – BET

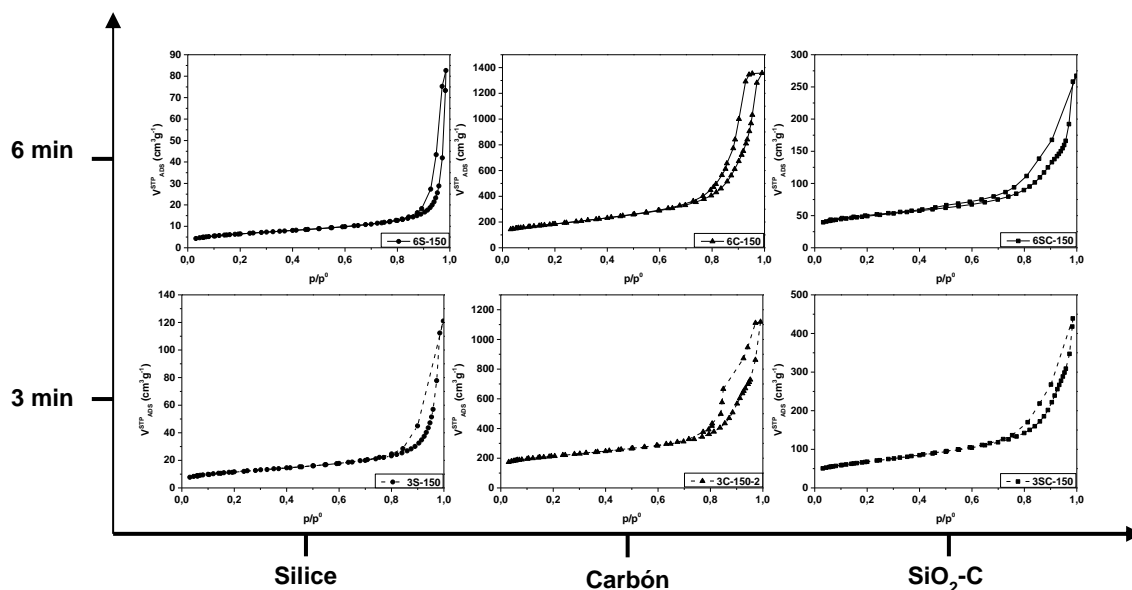


Figura 3. Isothermas de Adsorción de N₂ para las tres fases a los 2 tiempos de agitación utilizados (3 y 6 min)

Todos los sistemas presentan una isoterma de Tipo IIB con un ciclo de histéresis (Figura 3), confirmando mesoporosidad. La histéresis se clasificó de tipo H1 y en algunos casos posee cierto grado de H3, característica que se puede encontrar en materiales porosos que poseen una distribución estrecha de tamaño de poro.

En cuanto a los valores, para el sistema S obtenido por ambas síntesis, se encontró un material poco poroso, es decir, con una S_{BET} baja (<50m²/g). Con respecto al sistema C, nuevamente en ambas síntesis se apreciaron altas S_{BET}, del orden de 750 m²/g. Además, un VTP (vol total de poros) elevado, correspondiendo casi en su totalidad a los mesoporos presentes. Por último, para el sistema compuesto, se obtuvo un valor levemente superior al de la fase silicea (~130 a 180 m²/g) sucediendo lo mismo para el VTP (~0.40 cm³/g). En ninguno de los sistemas la microporosidad presente es significativa, siendo el máximo valor 7.5% del VTP.

Las distribuciones de tamaño de poro obtenidas para los sistemas C y SC son monomodales y estrechas, arrojando valores modales para los diámetros entre 9 y 12 nm, en cambio, para el sistema silíceo no se encontró una distribución estrecha ni un valor modal para el diámetro de poro dentro del rango de aplicabilidad de la ecuación de Kelvin (1 a 25 nm) [2].

Tabla 1. Valores obtenidos del análisis de adsorción de N₂. Entre paréntesis se encuentra el valor de la constante C del análisis BET y su rango de validez

ⁱ Valor calculado despreciando la síntesis con 9 minutos de agitación

Muestra	Superf. Especifica m ² /g	vol μ -poro (α -plot)(cm ³ /g)	vol mesoporo (cm ³ /g)	VTP (cm ³ /g)	Diam de poro (nm)
S6-150	30 (C=90, p/p ⁰ = 0.05-0.20)	0	0.09	0.09	-
S3-150	45 (C=92, p/p ⁰ = 0.05-0.20)	0	0.18	0.18	-
C6-150	750 (C=397, p/p ⁰ = 0.05-0.18)	0.03	2.06	2.09	9.3
C3-150	735 (C=700, p/p ⁰ 0.05 – 0.12)	0.05	1.62	1.67	11
SC6-150	177 (C=528, p/p ⁰ =0.05-0.10)	0.03	0.37	0.40	11.5
SC3-150	130 (C= 391 p/p ⁰ = 0.05-0.16)	0.01	0.28	0.29	9.2
SC-150 ⁱⁱ	290 (C=256; p/p ⁰ =0.05-0.16)	0.03	0.46	0.49	8.3 y 24

Discusión de resultados

A partir de las micrografías se pudo detectar que el controlar las variables mejoran la homogeneidad de la muestra, debido al tiempo de mezclado óptimo se vence a la inmiscibilidad de los componentes, logrando un sistema continuo antes de la gelificación. El control de la HR en el secado, contribuyó a consolidar el material final y también a la desaparición de la fase SiC, dado que, al ser un proceso controlado, disminuyó la velocidad de secado, y así la velocidad de difusión del EtOH a través del material. Esto permite mayor tiempo para que el gel madure evitándose la segregación de la resina hacia los bordes del composito (fenómeno que concentra C respecto a SiO₂, y a 1500°C genera el SiC). El control de éstas variables redundó en repetitividad en los datos y homogeneidad en el sistema.

Las porosimetrías de Hg y BET, confirmaron que la síntesis produjo, en sus tres formas, materiales mesoporosos con una distribución estrecha de poros y un tamaño modal pequeño. Además, una gran S_{BET} para la fase Carbono, lo que le otorga un beneficio para sus futuras aplicaciones como: adsorción de moléculas, soporte de catalizadores o como electrodo de grafito.

Referencias

- [1] A.N. Scian, M. Marturano, V. Cagnoli, New porous composite material - characterization and properties, (2000) 701–710.
- [2] R. Lopez, Tesis: Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte. Universidad Nacional de San Luis, Argentina. 2004.

ⁱⁱ Sistema compuesto sin control en la agitación ni en el secado

HIDROGELES DE POLIVINILALCOHOL REFORZADOS CON BENTONITA ÁCIDA PARA REMOCIÓN DE COLORANTES DE MEDIOS ACUOSOS CONTAMINADOS

Romina P. Ollier*, Laura M. Sanchez, Vera A. Alvarez

Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP), Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET - Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP). Av. Colón 10850, Mar del Plata, Argentina.

*e-mail: rominaollier@fi.mdp.edu.ar

Las actividades industriales y agrícolas han conducido a la contaminación química del agua por múltiples compuestos nocivos que se encuentran en distintas concentraciones. Una preocupación ambiental importante deriva de la contaminación del agua por descargas de colorantes, asociada a las actividades industriales textiles, papeleras, cosmética, entre otras. La presencia de los colorantes en agua, aún en trazas, es notoria y provoca problemas estéticos y ecológicos para los ecosistemas acuáticos. Existe una gran diversidad de colorantes con estructuras químicas muy variadas y que se pueden clasificar básicamente como catiónicos, aniónicos y no iónicos¹.

Se han desarrollado diversas alternativas para el tratamiento de aguas residuales. La adsorción es un método que ha demostrado ser prometedor para la remoción de contaminantes en medios acuosos. Las arcillas se han utilizado como adsorbentes inorgánicos eficientes para la eliminación de diversos contaminantes de aguas residuales². Estos materiales presentan muchas ventajas tales como gran abundancia natural, toxicidad nula y bajo costo. Sin embargo, su recuperación después de los tratamientos de remoción suele ser tediosa y complicada. Este inconveniente se puede subsanar al confinar la arcilla en un hidrogel polimérico que también tiene una dada capacidad de absorción. Los hidrogeles son materiales versátiles cuya propiedad más importante es su gran capacidad de hinchamiento manteniendo su estructura³.

El polivinilalcohol (PVA) se ha utilizado ampliamente para la preparación de hidrogeles debido a que es relativamente inerte, hidrofílico y de fácil procesamiento. Además, el PVA se puede entrecruzar físicamente a través de la formación de cristalitas mediante ciclos de congelamiento y descongelamiento.

En el presente trabajo, se preparó una bentonita activada con ácido (Bent-H)⁴ y se obtuvieron hidrogeles basados en PVA y diferentes contenidos de dicha bentonita (entre 1 y 5 % en peso)⁵. Los hidrogeles se prepararon por el método de congelamiento-descongelamiento, que es simple y no tóxico. En lo que respecta a las propiedades de adsorción, las láminas de arcilla cargadas negativamente tienen una mayor afinidad por las especies catiónicas. Sin embargo, esta carga negativa permanente tiene un efecto adverso en la adsorción de contaminantes aniónicos. Por lo tanto, la capacidad de adsorción de especies aniónicas podría mejorarse cuando la arcilla, por ejemplo, se activa mediante el tratamiento con un ácido mineral.

Por lo tanto, los objetivos de este estudio son: investigar el efecto de la adición de una bentonita tratada con ácido en la estructura y las propiedades de los hidrogeles de PVA y explorar la aplicación de los hidrogeles nanocompuestos resultantes para la adsorción de colorantes orgánicos, especialmente de naturaleza aniónica.

Los materiales se caracterizaron morfológicamente y térmicamente mediante ensayos de hinchamiento, fracción de gel, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

Los resultados obtenidos mostraron que la presencia de Bent-H causó un aumento en la fracción de gel, así como una disminución en el grado de hinchamiento de los hidrogeles nanocompuestos respecto de los de la matriz pura. Los resultados de DSC sugieren que todos los hidrogeles poseen dos temperaturas de transición vítrea (tTg), siendo la más baja posiblemente relacionada con dominios de polímero más plastificados y la superior relacionada con los dominios de PVA menos plastificados. Se encontró también que la transición más baja se desplazó a temperaturas más altas tras la adición de Bent-H, mientras que la transición superior prácticamente no se vio afectada. La presencia de Bent-H causó además un incremento en la estabilidad térmica de los hidrogeles (estudiada a partir de ensayos de TGA) y esto se atribuyó a las interacciones que tienen lugar principalmente por puentes de hidrógeno entre los grupos silanol e hidroxilo de la Bent-H y el PVA. Por otra parte, fue posible observar por SEM que la morfología del hidrogel cambió drásticamente con la adición de Bent-H y esto se debe, probablemente, a la afinidad intrínseca al agua y al entorno químico de Bent-H como resultado del tratamiento ácido.

Finalmente se realizaron pruebas de remoción de colorantes aniónicos, naranja de metilo (MR) y rojo de metilo (MR), en soluciones acuosas. Los estudios de adsorción preliminares se realizaron con bentonita natural (Bent) y Bent-H para confirmar la efectividad del tratamiento con ácido sobre la capacidad adsorbente de la arcilla. Se observó que mientras que la Bent permaneció en suspensión coloidal sin adsorción apreciable de MO ni MR, la Bent-H se asentó rápidamente en el fondo del tubo dejando un sobrenadante transparente y prácticamente incoloro. Por su parte, la matriz de los hidrogeles (PVA) tampoco mostró capacidad de remoción de MO ni MR, mientras que se lograron mejoras mediante la adición de Bent-H. Asimismo, el aumento del contenido de Bent-H en los hidrogeles condujo a una mayor capacidad de adsorción tanto de MO como de MR; lo que sugiere que la arcilla tratada con ácido proporciona sitios más activos en el hidrogel de PVA, que contribuyen a una capacidad mejorada para la remoción de colorantes aniónicos. Cabe resaltar que estudios previos con hidrogeles de PVA y Bent revelaron una buena adsorción de los colorantes catiónicos, pero una capacidad de eliminación nula de colorantes aniónicos.

Referencias

1. Sanchez, L. M.; Ollier, R. P.; Gonzalez, J. S.; Alvarez, V. A. In Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications; Elsevier, 2018; pp 921.
2. Gupta, V. K.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L.; Suhas Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2009, 39, 783.
3. Auriemma, F.; Bannerman, A. D.; De Rosa, C.; Di Girolamo, R.; Lozinsky, V.; Mak, H.; Mattiasson, B.; Okay, O.; Petrov, P. D.; Shlyakthin, O. A.; Tsvetanov, C.; Wan, Q.; Yang, L. Polymeric Cryogels; Okay, O., Ed.; Springer, 2014.
4. D'Amico, D. A.; Ollier, R. P.; Alvarez, V. A.; Schroeder, W. F.; Cyras, V. P. Appl. Clay Sci. 2014, 99, 254.
5. Gonzalez, J.; Ponce, A.; Alvarez, V. Adv. Mater. Lett. 2016, 7, 979.

OBTENCIÓN DE ANTIOXIDANTES EN POLVO A PARTIR DE ALPERUJO DE OLIVA EMPLEANDO β -CICLODEXTRINA COMO SOLVENTE DE EXTRACCIÓN.

Gastón E. Maraulo^{1,3}, Cristina dos Santos Ferreira², M. Florencia Mazzobre^{1,3}.

1. Universidad de Buenos Aires- Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Departamento de Industrias- Ciudad Universitaria. (C1428EHA) - Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Argentina.
2. Universidad de Buenos Aires- Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Departamento de Química Orgánica - Ciudad Universitaria. (C1428EHA) - Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Argentina.
3. CONICET - Universidad de Buenos Aires- Instituto de Tecnología de Alimentos y Procesos Químicos (ITAPROQ), Buenos Aires, Argentina.

E-mail: gaston.maraulo@di.fcen.uba.ar

Introducción

La Argentina ha incrementado su producción de aceite de oliva en los últimos años posicionándose como el principal productor y exportador en América (COI, 2018). Debido a las características de dicha producción se generan grandes cantidades de residuos que son contaminantes a causa de sus altas demandas biológicas y químicas. El residuo se denomina alperujo y posee un importante contenido de bioactivos, altamente valorados. Resulta de interés desarrollar un método optimizado que permita extraerlos de forma amigable con el medio ambiente. Actualmente las técnicas de extracción en agua o soluciones acuosas de ciclodextrina asistidas por ultrasonido, se presentan como alternativas novedosas y no contaminantes a los métodos tradicionales de extracción con solventes orgánicos (Gao et al., 2016). El ultrasonido disminuye los tiempos y mejora los rendimientos respecto de las técnicas de extracción convencionales (Nayak et al., 2015). La β -ciclodextrina es un oligosacárido cíclico que forma complejos de inclusión con compuestos no polares, y modifica así sus propiedades fisicoquímicas, pudiendo aumentar su solubilidad en agua y su estabilidad (Szente et al., 2004).

Objetivo

El objetivo del presente trabajo fue obtener un extracto rico en compuestos antioxidantes a partir de alperujo de oliva mediante extracción en soluciones acuosas de β -ciclodextrina (BCD) asistida por ultrasonido, y caracterizar el extracto deshidratado por liofilización.

Materiales y métodos

Los ensayos se realizaron utilizando alperujo obtenido a partir de las variedades Arbequina y Arauco, en San Juan. Como pre-tratamiento el alperujo se deshidrató en corriente de aire a 60°C durante 3 h, se molió y tamizó empleando una malla de poro de 420 μ m.

Se estudió la extracción en las siguientes condiciones: relación másica alperujo:solvente 1:20, ultrasonificación (0, 5, 10, 15 min) a 0°C y agitación magnética (21h a distintas temperaturas (33 y 60°C)). Se ensayaron como solventes: agua o soluciones acuosas de BCD (3, 5, 7, 10 y 15mM). La eficiencia de las condiciones de extracción se evaluó determinando capacidad antirradicalaria (AO, ensayo de

DPPH●), poder reductor (PR, ensayo de FRAP) y contenido de polifenoles totales (CPT, Folin-Ciocalteu). A su vez, se empleó calorimetría diferencial de barrido (DSC) para estudiar las interacciones de los principales componentes del alperujo con la BCD presente en las soluciones de extracción. Una vez obtenidas las condiciones óptimas de extracción en agua y en solución acuosa de BCD, se liofilizaron los sistemas y posteriormente se molieron. En cada caso se obtuvieron las isotermas de sorción de agua a 25°C, y se realizaron determinaciones de características cromáticas en el espacio de color CIELAB (colorímetro Minolta Co, modelo CR400) y de capacidad antioxidante de los polvos equilibrados a distintas humedades relativas.

Resultados

La extracción en agua y en BCD asistida por ultrasonido y posterior agitación permitió mejorar la AO y el PR de las muestras respecto de las sólo agitadas, obteniéndose un máximo a los 10 min de tratamiento por ultrasonido. En ambos solventes, la AO y el PR se incrementaron con el aumento de la temperatura. Respecto al solvente de extracción, se observó que tanto el CPT, el PR como la AO aumentaron al aumentar la concentración de BCD en agua, siendo la solución acuosa de BCD 15mM la que favoreció en mayor medida la extracción de compuestos con AO. La desaparición de la señal endotérmica correspondiente a la fusión del hidroxitirosol en los termogramas obtenidos por DSC, evidenció su encapsulación/complejación en los sistemas liofilizados que contenían BCD. Se observaron diferencias importantes entre el polvo obtenido a partir de la extracción en agua y el obtenido a partir de la extracción en solución de BCD. En ambos casos, las isotermas de sorción presentaron un comportamiento sigmoideo, de tipo II de acuerdo con la clasificación de BET, característico de productos biológicos y sistemas alimenticios. Sin embargo, en presencia de BCD los polvos fueron menos higroscópicos, presentaron mejores características cromáticas (> valor de L* y menos pardos) y mantuvieron la capacidad antioxidante luego del almacenamiento a las distintas humedades relativas estudiadas (11-85 % HR).

Conclusiones

Se logró obtener un extracto en polvo estable a partir de alperujo de oliva, maximizando la obtención de compuestos con AO cuando se combinó la extracción con soluciones acuosas de BCD (15mM) como solvente, ultrasonido (10min) y agitación (21 h a 60 °C). Este método resultó eficiente y no contaminante para extraer compuestos naturales de interés, evitando el uso de solventes orgánicos.

El extracto con BCD deshidratado permite disponer de un ingrediente no sólo con mayor capacidad antioxidante que el obtenido utilizando agua como solvente sino que con mejores características fisicoquímicas y buena estabilidad de los compuestos bioactivos.

Los resultados de este trabajo muestran el gran potencial del uso de soluciones acuosas de ciclodextrina en combinación con ultrasonido, como opción ecológica para favorecer la extracción en agua de compuestos no polares de interés, evitando así el uso de solventes orgánicos.

Referencias

Consejo Oleícola Internacional (COI) (2018). Cifras del mercado mundial de aceite de oliva.Exports. Recuperado de <http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/131-world-olive-oil-figures>.



Gao, F. et al (2016). Cyclodextrin-based ultrasonic-assisted microwave extraction and HPLC-PDA-ESI-ITMSn separation and identification of hydrophilic and hydrophobic components of *Polygonum cuspidatum*: A green, rapid and effective process. *Industrial Crops and Products*, 80, 59–69.

Nayak, B. et al (2015). Comparison of microwave, ultrasound and accelerated-assisted solvent extraction for recovery of polyphenols from *Citrus sinensis* peels, *Food Chemistry*, Volume 187, Pages 507-516, ISSN 0308-8146.

Szente, L. et al. (2004). Cyclodextrins as food ingredients. *Trends in Food Science & Technology*. 15(3-4), 137–142.

HIDROGENACIÓN DE GLUCOSA SOBRE UN CATALIZADOR DE RUTENIO SOPORTADO EN CARBÓN ACTIVADO: ESTUDIO DE CONDICIONES DE REACCIÓN

Juan J. Musci¹, Guillermo J. Siri², Mónica L. Casella^{1,2}

¹CITNOBA, Sarmiento y Newbery (6000) Junín, Bs. As.
juan.musci@nexo.unnoba.edu.ar

²CINDECA (CCT CONICET –La Plata y UNLP) 47 N°257 (1900) La Plata, Bs. As.

Introducción

El uso de materias primas renovables y el desarrollo de diferentes estrategias para la valorización de la biomasa, junto con la catálisis heterogénea, son una alternativa interesante para la sustitución del petróleo en la obtención de intermediarios y productos químicos finales de alto valor agregado [1]. La celulosa es el carbohidrato más abundante y no comestible, por esta razón, se espera que sea el primer objetivo de la química de los recursos de la biomasa [2]. Mediante la degradación de la biomasa celulósica, pueden obtenerse mono-, di- y oligosacáridos, que a su vez pueden ser transformados en productos valiosos o intermediarios [3]. Dentro de los productos químicos más importantes derivados de la biomasa celulósica se encuentran los alcoholes de azúcar.

Se ha encontrado que los catalizadores a base de rutenio superan a los catalizadores a base de níquel debido a su alta actividad, requerimiento de menor carga y menor desactivación [4-6]. Es por ello, que aunque sea más caro que el níquel, puede ser de interés para usos industriales.

En este trabajo, se estudia la hidrogenación en fase acuosa (APH) de glucosa sobre un catalizador de Ru(3%)/C desarrollando metodologías adecuadas para la reacción y estableciendo condiciones de temperatura, presión y agitación, que optimicen los experimentos.

Experimental

Se preparó y caracterizó un catalizador de Ru (3% en peso) sobre carbón activado por impregnación a exceso de solución según referencia [7].

Los ensayos se realizaron en un reactor tipo autoclave durante 7 h, con 0,25 g de catalizador y 50 mL de agua como solvente. Se varió la velocidad de agitación (250-700 rpm), la temperatura (70-110°C), la presión (0,5-2MPa) y la concentración inicial de glucosa (0,033M-0,133M). Las variables se modificaron de a una por vez, manteniendo constantes las demás en cada ensayo.

Las muestras de reacción se analizaron en un equipo UHPLC [8].

Se verificaron criterios analíticos para determinar la inexistencia de limitaciones difusionales y los resultados experimentales fueron interpretados por modelado cinético empleando modelos heterogéneos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

Resultados y discusión

En la Figura 1 se representan las velocidades de reacción inicial (r_i) para cada velocidad de agitación, calculadas a partir de las pendientes de las curvas de conversión en función del tiempo a 10% de conversión. Con agitaciones menores a 600 rpm aprox., r_i desciende, pudiendo indicar la aparición de limitaciones a la

transferencia de hidrógeno en la interfase gas/líquido. Por tal motivo, se adoptó una velocidad de 625 rpm para ensayos posteriores.

Se investigó la influencia de la temperatura en la actividad catalítica a 1,25 MPa de presión de H₂ y 0,1M de glucosa (Figura 2). Por debajo de 80°C la velocidad de reacción decrece significativamente, alcanzando en el caso de 70°C una conversión del 80% al cabo de las 7 horas de reacción.

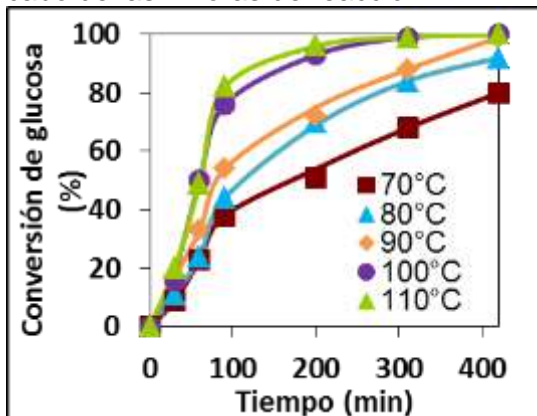


Figura 2. Evaluación de la temperatura sobre APH de glucosa con Ru (3%)/C.

Por encima de los 100°C se observa que el tiempo necesario para lograr conversión completa se reduce a 5 horas de reacción. Sin embargo en el tiempo total estudiado (7 horas), a 90°C se alcanza un 99% de conversión. En todos los casos, la selectividad fue de 100% a sorbitol. Se determinó la energía de activación aparente (E_a) mediante regresión lineal utilizando una función de tipo Arrhenius y se obtuvo un valor de 30,8 kJ/mol.

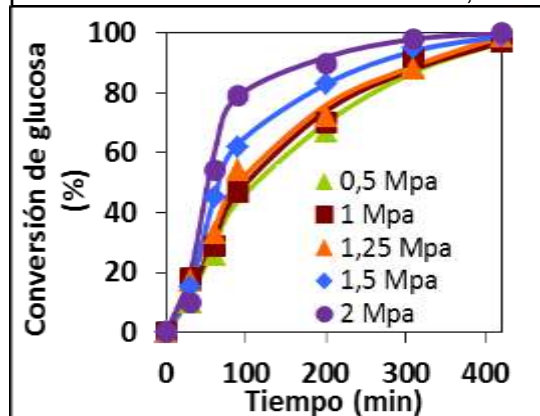


Figura 3. Evaluación de la presión de H₂ sobre APH de glucosa.

El orden de reacción con respecto al hidrógeno se calculó considerando para r_i una ecuación de velocidad de ley de potencia:

$$r_i = k \cdot (C_{glu})^n \cdot (P_{H_2})^m \quad (\text{Ec. 1})$$

El ajuste lineal de los datos obtenidos muestra un orden de reacción m respecto a la presión de H₂ de 0,586.

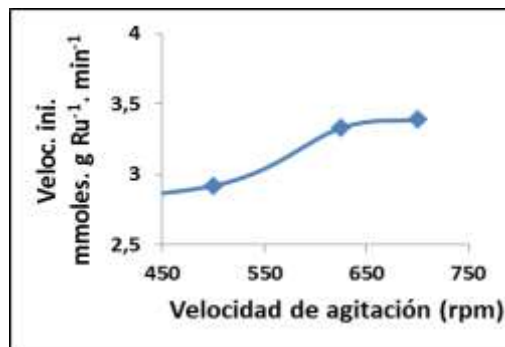


Figura 1. Velocidades iniciales de APH de glucosa con Ru (3%)/C en función la velocidad de agitación.

En los estudios de la influencia de la presión parcial de hidrógeno (a 90°C y 0,1M de glucosa) se observa en todos los casos (Figura 3), que la reacción alcanza prácticamente conversión total en el tiempo evaluado, aumentando r_i con el aumento de presión. La variación de la presión no produce cambios en la selectividad, obteniéndose sorbitol como único producto.

En los estudios de la influencia de la concentración inicial de glucosa sobre APH de glucosa (Figura 4), se observa que la conversión de glucosa aumenta con la concentración inicial de glucosa.

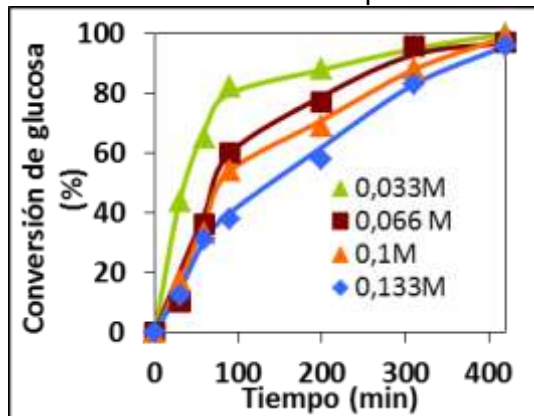


Figura 4. Evaluación de la concentración inicial de glucosa sobre APH de glucosa.

Los resultados de la variación de la concentración inicial de glucosa (a 90°C y 1,25Mpa) se dan en la Figura 4 y muestran que la actividad del catalizador disminuye al aumentar la concentración. El orden de reacción con respecto a C_{glu} se determinó calculando r_i a partir de los datos y aplicando regresión lineal con la ecuación (Ec.1). El valor calculado para n resultó negativo y de alrededor de 0,406.

La tabla 1 presenta los modelos LHHW planteados, con los parámetros estimados y los coeficientes de determinación (r^2). La discriminación entre los modelos se determinó, luego de descartar aquellos con parámetros sin sentido físico, según el de mayor r^2 y utilizando el criterio de selección del modelo (MSC), siendo el más significativo aquel que lleva al valor de MSC más alto.

Tabla 1. Resultados del modelado cinético utilizando modelos LHHW

Modelo/Ecuación de velocidad	Parámetros	r^2	MSC
$r = \frac{k_d K_A [C_A^{g0} (1-X) C_B^{g0}]}{[1 + K_A C_A^{g0} (1-X) + K_C (C_C^{g0} + C_A^{g0} X)]}$ <p>1a. Adsorción de glucosa. Etapa limitante reacción superficial.</p>	$k_d = 2,10$ $K_A = 3,32 \times 10^7$ $K_C = 4,10 \times 10^7$	0,951	2,264
$r = \frac{k_d K_A [C_A^{g0} (1-X) C_B^{g0}]}{[1 + K_A C_A^{g0} (1-X)]}$ <p>1b. Adsorción de glucosa. No hay ads. de sorbitol. Etapa limitante reacción superficial</p>	$k_d = 1,02$ $K_A = 5,84 \times 10^2$	0,907	1,523
$r_{anA} = \frac{k_{aA} (C_A^{g0} (1-X))}{(1 + K_C (C_C^{g0} + C_A^{g0} X))}$ <p>1c. Adsorción de glucosa. Etapa limitante adsorción de glucosa.</p>	$k_{aA} = 5,60 \times 10^{-1}$ $K_C = 1,54 \times 10^2$	0,926	1,811
$r_{anA} = k_{aA} (C_A^{g0} (1-X))$ <p>1d. Adsorción de glucosa. No hay ads. de sorbitol. Etapa limitante adsorción de glucosa.</p>	$k_{aA} = 7,12 \times 10^{-2}$	0,862	1,315
$r_{dnC} = \frac{k_{aC}}{K_C}$ <p>1e. Adsorción de glucosa. Etapa limitante desorción de sorbitol.</p>	$k_{aC} = 1,78 \times 10^{-2}$ $K_C = 3,22$	0,907	1,297
$r = \frac{k_d K_A K_B (C_A^{g0} (1-X) C_B^{g0})}{[1 + K_A C_A^{g0} (1-X) + K_B C_B^{g0} + K_C (C_C^{g0} + C_A^{g0} X)]^2}$ <p>2a. Adsorción de glucosa e H₂. Etapa limitante reacción superficial.</p>	$k_d = 4,02 \times 10^{-1}$ $K_A = 1,11 \times 10^4$ $K_B = 5,45 \times 10^4$ $K_C = 7,40 \times 10^3$	0,964	2,531
$r = \frac{k_d K_A K_B (C_A^{g0} (1-X) C_B^{g0})}{[1 + K_A C_A^{g0} (1-X) + K_B C_B^{g0}]^2}$ <p>2b. Adsorción de glucosa e H₂. No hay ads. de sorbitol. Etapa limitante reacción superficial.</p>	$k_d = 3,60 \times 10^{-1}$ $K_A = 8,54 \times 10^8$ $K_B = 2,75 \times 10^9$	0,928	1,468
$r_{anA} = \frac{k_{aA} [C_A^{g0} (1-X)]}{[1 + K_B C_B^{g0} + K_C (C_C^{g0} + C_A^{g0} X)]}$	$k_{aA} = 1,03 \times 10^{-1}$ $K_B = -1,51 \times 10^2$	0,928	1,822

2c. Adsorción de glucosa e H ₂ . Etapa limitante adsorción de glucosa.	$K_C = 2,36 \times 10^1$		
$r_{anA} = \frac{k_{aA} [C_A^{g0} (1-X)]}{[1 + K_B C_B^{g0}]}$	$k_{aA} = 4,32 \times 10^{-2}$	0,870	1,346
2d. Adsorción de glucosa e H ₂ . No hay ads. de sorbitol. Etapa limitante adsorción de glucosa.	$K_B = -9,32 \times 10^1$		
$r_{anB} = \frac{k_{aB} C_B^{g0}}{(1 + K_A C_A^{g0} (1-X) + K_C (C_C^{g0} + C_A^{g0} X))}$	$k_{aB} = 5,15$ $K_A = 1,63 \times 10^1$	0,955	2,301
2e. Adsorción de glucosa e H ₂ . Etapa limitante adsorción de H ₂ .	$K_C = 7,46 \times 10^1$		
$r_{anB} = \frac{k_{aB} [(C_B^{g0} - C_A^{g0} X)]}{(1 + K_A C_A^{g0} (1-X))}$	$k_{aB} = 9,38 \times 10^{-1}$ $K_A = -6,07 \times 10^{-1}$	0,907	1,522
2f. Adsorción de glucosa e H ₂ . No hay ads. de sorbitol. Etapa limitante adsorción de H ₂ .			
$r_{anC} = \frac{k_{aC}}{K_C}$	$k_{aC} = 1,78 \times 10^{-2}$ $K_C = 3,22$	0,907	1,297
2g. Adsorción de glucosa e H ₂ . Etapa limitante desorción de sorbitol.			

El mejor modelo, 2a, considera que tanto la glucosa como el H₂ se adsorben sobre el sólido, para dar sorbitol que luego se desorbe y la etapa limitante de velocidad es la reacción química superficial.

Conclusiones

Se obtuvieron rendimientos de sorbitol de aproximadamente el 100% en la hidrogenación en fase acuosa de glucosa demostrando que el catalizador de Ru(3%)/C, es altamente selectivo en las condiciones ensayadas.

La temperatura y la presión son factores importantes en la velocidad de reacción, pudiéndose seleccionar valores de 90°C y 1,25 MPa; niveles suaves para una APH y menores a los normalmente reportados en bibliografía [9]; que aseguran buena actividad y en un tiempo razonable.

Referencias

- [1] Li N., Tompsett G. A., Zhang T., Shi J., Wyman C. E., Huber G. W. Green Chemistry (2011) 13, 91-101.
- [2] Negahdar L., Delidovich I. y Palkovits R. Applied Catalysis B: Environmental 184 (2016) 285-298.
- [3] Climent M. J., Corma A., Iborra S. Green Chemistry, 2014, 16, 516-547.
- [4] Van Gorp K., Boerman E., Cavenaghi C. V., Berben P. H. Catalysis Today, 52 (1999), 349-361
- [5] Hoffer B. W., Crezee E., Devred F., Mooijman P. R. M., Sloof W. G., Kooyman P. J., van Langeveld A. D., Kaptejn F., Moulijn J. A. Applied Catalysis A: General, 253 (2003), 437-452.
- [6] Kusserow B., Schimpf S. y Claus P. Advanced Synthesis & Catalysis (2003) 345 (1-2), 289-299.
- [7] Musci J. J., Merlo A. B. y Casella M. L. Catalysis Today 296 (2017) 43-50.
- [8] Musci, J. J., Montaña M., Caggiano C. G., Lick, I. D., Merlo, A. B., Casella, M. L. Actas de XX Congreso Argentino de Catálisis- 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires: UTN. Facultad Regional Córdoba, 2017.
- [9] Lee J., Kim Y. T. y Huber G. W. Green Chemistry (2014) 16, 708-718.

XXXII Congreso Argentino de Química 2019

UTILIZACIÓN DE CATALIZADORES DE CARBÓN FUNCIONALIZADO EN LA
ETERIFICACIÓN DE GLICEROL

Chiosso, Ma. Eugenia, Casella, Mónica L., Merlo, Andrea B.

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco"
(CINDECA) CONICET-CICPBA- UNLP – Facultad de Ciencias Exactas.
Calle 47 n°257 (1900), La Plata, Bs.As.
E-mail: mechiosso@quimica.unlp.edu.ar

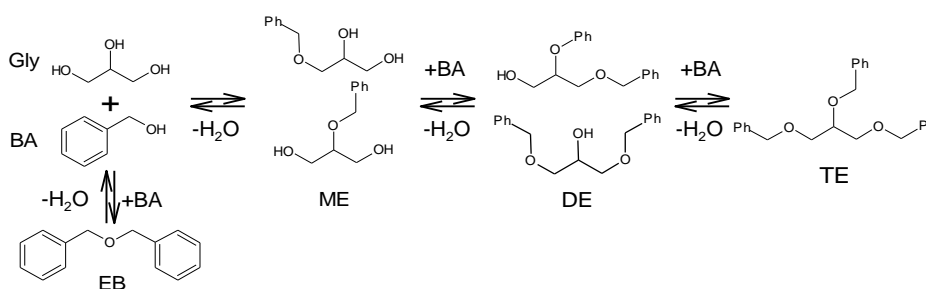
Introducción

La producción de biodiesel como fuente de energía renovable y biodegradable se incrementó en los últimos años. En la obtención de biodiesel mediante transesterificación se genera como subproducto glicerol. Por lo tanto, encontrar nuevos usos para este compuesto es importante para garantizar la sostenibilidad de la producción mundial del biocombustible [1].

Como el glicerol es una molécula muy reactiva puede ser empleada en diferentes reacciones químicas (hidrogenólisis, reducción, acetalización, deshidratación, pirólisis, oxidación, eterificación, etc.). La eterificación del glicerol permite obtener compuestos que se emplean como aditivos en combustibles para mejorar las propiedades de combustión de los mismos y el rendimiento del motor [2].

Estos productos se pueden sintetizar con la presencia de catalizadores ácidos homogéneos o heterogéneos. Actualmente con las resinas comerciales de intercambio iónicas sulfónicas (Amberlyst-35) se obtienen los mejores resultados, pero son inestables a altas temperaturas de trabajo [3].

Los materiales carbonosos se presentan como una alternativa para las reacciones de eterificación, ya que pueden ser preparados a partir de una amplia variedad de precursores económicos, resultan estables en condiciones de reacción no oxidantes y existe la posibilidad de ser funcionalizados fácilmente, además de ser recuperados para reusos.



Esquema 1: Productos de eterificación Gly con BA.

En este trabajo se propone obtener carbones sulfonados empleando "template" y estudiar su comportamiento catalítico en la reacción de eterificación de glicerol (Gly) con alcohol bencílico (BA), procurando obtener mono (ME) y dibencíl (DE) éteres del glicerol como productos principales (Esquema 1).

Experimental

Uno de los materiales carbonosos que se estudió fue sintetizado siguiendo el procedimiento publicado por Han et al., [4]. Se partió de una relación molar de dextrosa/silicato de sodio de 0,65 y se adicionó agua para facilitar la disolución a 70°C. Luego se agregó HCl y el sólido obtenido se carbonizó bajo atmósfera de N₂ en dos etapas, a 200°C y luego a 450°C, durante 5h. El material resultante se agitó con una solución de NaOH 3M para remover el "template", se recuperó por filtración y se secó a 105°C. A este lo llamamos Cst (carbón sin template).

El otro material carbonoso utilizado (Cct: carbón con template) se sintetizó usando SBA-15 como template e impregnándolo con una solución de sacarosa y 2% de H₂SO₄ para obtener un 25% de C depositado sobre el soporte. La mezcla formada se mantuvo a 60°C durante 24h. Se secó a 105°C durante 24h y se carbonizó a 450°C durante 5h bajo atmósfera de N₂.

Estos materiales se sometieron a un proceso de funcionalización para aumentar la densidad de sitios ácidos poniendo en contacto el sólido con H₂SO₄ concentrado a 150°C y bajo corriente de N₂ durante 15h. Luego se lavó el material obtenido (C-SO₃H, C: Cst o Cct), se filtró y se secó a 105°C.

Los materiales se caracterizaron mediante titulación por retorno, para determinar la densidad de sitios ácidos. Las propiedades superficiales y porosidad de los carbones se analizaron mediante las isoterms de adsorción/desorción de N₂ a -196°C, en un equipo Micromeritics Accusorb 2100E. Se realizaron microscopías electrónicas de barrido de dichos sólidos en un microscopio Philips SEM 505, y se confirmó la presencia de azufre en los sistemas funcionalizados por análisis EDAX.

Se evaluó la actividad catalítica de los materiales funcionalizados en la reacción de eterificación de Gly con BA en un reactor de vidrio con agitación constante, bajo atmósfera de N₂ a 120°C durante 360 min. La masa de catalizador utilizada fue 10% p/p con relación a la masa de Gly y la relación molar entre los reactivos de 3Gly:1BA. El seguimiento de la reacción se realizó en un CG Varian 3800 provisto de una columna capilar CP WAX 52 CB (30 m; 0,3 mm d.i.) y un detector FID. Los productos de reacción fueron identificados utilizando un equipo CG/MS HP 5890 acoplado a una columna HP5-MS (30 m; 0,25 mm d.i.).

Resultados

Tabla 1: Resultados de la determinación de sitios ácidos, área BET y volumen de poro.

Catalizador	$\bar{\delta}$ sitios ácidos (mmol H ⁺ g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)
Cst	0,4	523	0,315
Cst-SO ₃ H	3,7	34	0,028
Cct	0,2	333	0,508
Cct-SO ₃ H	0,9	294	0,464

Para la reacción de eterificación es importante tanto la cantidad de sitios ácidos como la superficie del material [3]. En la Tabla 1 se observa que luego del tratamiento de funcionalización, la acidez de los materiales aumenta. Esto también se evidencia en los resultados de adsorción/ desorción de N_2 , donde la existencia de grupos ácidos modifica los parámetros texturales del material carbonoso. La presencia de S se confirmó en los diagramas EDAX [4].

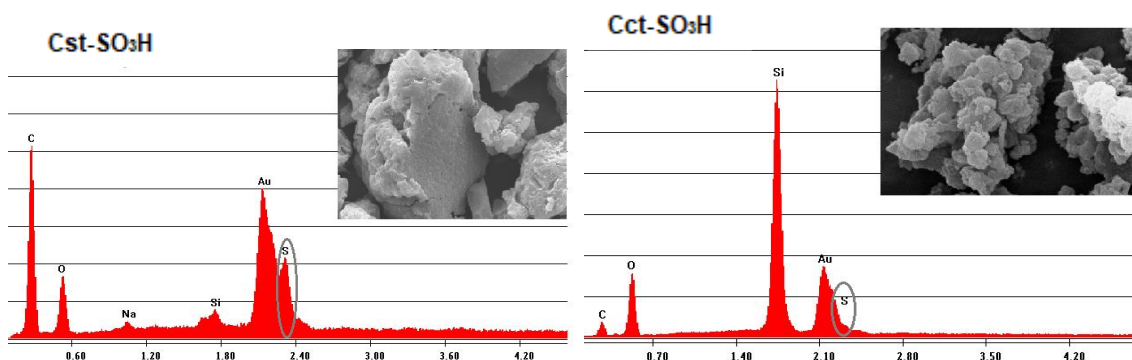


Figura 1: Diagramas EDAX y micrografías SEM de los materiales funcionalizados.

En el ensayo catalítico de eterificación de Gly con BA se observó que el sistema que presentó mejores resultados de conversión y selectividad hacia los productos deseados fue el Cst- SO_3H . Mientras que con el Cct- SO_3H la selectividad se desplazó hacia el producto de dimerización del BA.

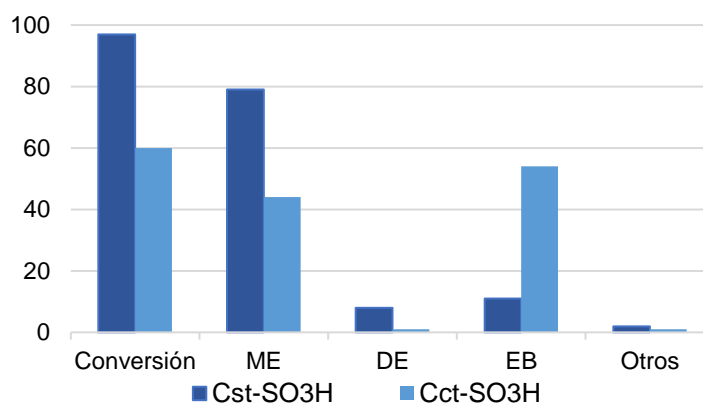


Gráfico 1: Resultados de la eterificación de Gly con BA luego de 360min.

Conclusiones

Se puede concluir que fue posible sintetizar un material carbonoso (Cst) con adecuadas propiedades texturales, que fue funcionalizado exitosamente y utilizado como catalizador en la eterificación de Gly con BA, con buenos resultados de conversión y selectividad, luego de 360 min de reacción.

Referencias

[1] M. R. Monteiro, C. L. Kugelmeier, R. S. Pinheiro, M. O. Batalha, A. da Silva César; *Renew. Sustain. Energy Rev.* 88 (2018) 109-122.



- [2] J. F. Izquierdo, E. Iniesta, P. R. Outón, M. Izquierdo; *Fuel Process. Technol.* 160 (2017) 1-7.
- [3] P. S. Kong, M. K. Aroua, W. M. A. W. Daud, H. V. Lee, P. Cognet, Y. Pérès; *RSC Adv.* 6 (2016) 68885–68905.
- [4] S. Han, M. Kim, T. Hyeon; *Carbon.* 41 (2003) 1525-1532.
- [5] L. Fang, K. Zhang, X. Li, H. Wu, P. Wu; *Chinese J. Catal.* 33 (2012) 114-122.

**MEMBRANAS POLIMERICAS PARA LA PRODUCCION DE HIDROGENO A
PARTIR DE ELECTROLISIS DE AGUA**

R. Coppola^a, D. Herranz^b, R. Escudero-Cid^b, N. B. D'Accorso^c, P. Ocón^b, G.C. Abuin^a

- a. Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. General Paz 5445, B1650KNA, San Martín, Bs. As., Argentina.
- b. Departamento de Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, C/ Francisco Tomás y Valiente 7, 28049, Madrid, España.
- c. CIHIDECAR (CONICET), Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Intendente Güiraldes 2160, Pabellón II, 3° piso, Ciudad Universitaria, Bs. As., Argentina. rcoppola@inti.gob.ar

Introducción

La utilización masiva de combustibles fósiles representa graves amenazas ambientales, como agotamiento de los recursos naturales, emisión de gases contaminantes y contribución al cambio climático, entre otras. Es por ello que se necesitan sistemas de energía limpios, sostenibles y basados en recursos renovables. Sin embargo éstos dan lugar a nuevos desafíos en relación al almacenamiento y utilización de la energía sobrante, el funcionamiento del sistema, la fiabilidad y distribución del suministro de energía, y la integración futura con el sector automovilístico. En este sentido, la tecnología del hidrógeno puede ayudar a hacer frente a estos desafíos [1], [2].

El hidrógeno gaseoso tiene una densidad de 0,0899 kg / m³, es decir 15 veces menor que la del aire. Es un combustible con una alta inflamabilidad tanto en aire como en oxígeno, pero el contenido de energía por unidad de masa es tres veces mayor que la nafta, aproximadamente. A pesar de ser el elemento más abundante en el universo, no se encuentra en estado puro en la naturaleza. El 96% se produce a partir de combustibles fósiles y el 4% restante a partir de agua, siendo la electrólisis el principal método de obtención. La misma se basa en la generación de hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de una corriente eléctrica directa. El hidrógeno obtenido con este método puede alcanzar el 99.999% vol. de pureza [1], [3].

Una de las tecnologías de electrólisis de agua en auge es la celda de electrolito sólido, basada en membranas poliméricas de intercambio catiónico y aniónico. En particular, los electrolizadores alcalinos presentan la ventaja de emplear como catalizadores materiales económicos, particularmente metales no preciosos [4].

El objetivo de este trabajo fue desarrollar y caracterizar nuevas membranas poliméricas, que constituyen uno de los componentes principales en un electrolizador sólido alcalino pues separan los compartimientos anódico y catódico y transportan los iones OH⁻. Dichas membranas se sintetizaron a partir de polibenzoimidazol (ABPBI y PBI) entrecruzado con policloruro de vinilbenzilo (PVBC) y cuaternizado con 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO).

Experimental

A una solución de ABPBI en N-metil-2-pirrolidona (NMP), se adicionó PVBC en relación 1:2 y 1:3 de ABPBI:PVBC en moles. Cuando ambos polímeros se disolvieron completamente, la solución se vertió en una placa de vidrio y se secó en un horno de vacío a 100 ° C durante 24hs. De forma análoga se realizaron las membranas que contienen PBI como polímero base y PVBC. Posteriormente, las membranas se cuaternizaron por inmersión en una solución de DABCO 0.5M en etanol durante 24 horas a 60 °C. Finalmente, se sumergieron las membranas en una solución acuosa de

KOH 1M durante 24 h. Para eliminar el KOH residual se lavaron repetidamente con agua ultrapura. Las membranas obtenidas se denotan ABPBI-c-PVBC/OH y PBI-c-PVBC/OH.

Para la caracterización estructural de las muestras se utilizó FTIR y SEM y se estudió la estabilidad térmica por ATG. Finalmente, se midió la conductividad iónica y se evaluó su desempeño en un electrolizador cero gap con KOH 1M a 50°C.

Resultados

Por medio del análisis de FTIR, se pudo corroborar que la reacción de cuaternización fue exitosa en todas las membranas. Además, las imágenes SEM muestran que la microestructura es homogénea, tanto en superficie como en corte.

A partir de las curvas ATG, se pudo observar que todas las membranas son térmicamente estables en el rango de trabajo requerido para el electrolizador de estudio. También, se evidenció la presencia de dos tipos de entrecruzamiento, uno de los cuales posee una carga positiva fija, que aporta conductividad.

La conductividad de la membrana ABPBI-c-PVBC / OH (1:2) presenta los valores más altos, alcanzando 48 mS cm⁻¹ a 50°C y 56 mS cm⁻¹ a 90°C.

Los rendimientos de PBI-c-PVBC / OH (1:3) y ABPBI-c-PVBC / OH (1:2) en electrolizador fueron alentadores, pues superaron a la membrana comercial Zirfon® en condiciones similares a las que se aplicaron en este trabajo.

Conclusiones

Se sintetizaron con éxito las membranas propuestas, utilizando dos polibenzimidazoles distintos: ABPBI y PBI.

Se obtuvieron conductividades aceptables para su uso en equipos de conversión y almacenamiento de energía.

La evaluación de las membranas en electrolizador se realizó en forma exitosa, y dos de ellas mostraron rendimientos superiores a las membranas comerciales.

Referencias

- [1] A. Ursúa, L. M. Gandía, and P. Sanchis, "Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends," *Proc. IEEE*, vol. 100, no. 2, pp. 410–426, 2012.
- [2] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, and Z. Guo, "The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production - A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 29, pp. 573–588, 2014.
- [3] D. Pletcher and X. Li, "Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 23, pp. 15089–15104, 2011.
- [4] G. Abuin, R. Coppola, and L. Diaz, "Ni-Mo Alloy Electrodeposited over Ni Substrate for HER on Water Electrolysis," *Electrocatalysis*, vol. 10, no. 1, 2019.

**TANINO DE CASTAÑO (*CASTANEA SATIVA*) Y SU CORRESPONDIENTE
“TANATO” DE CERIO COMO PIGMENTOS ANTICORROSIVOS PARA ACERO**

C. Byrne^(1,3), A. Eystenstein⁽¹⁾, C. Deyá^(2,3), O. D'Alessandro^{(1,3)*}

⁽¹⁾ Facultad de Ciencias Exactas UNLP, 47 y 115, La Plata, Argentina.

⁽²⁾ Facultad de Ingeniería UNLP, 1 y 47, La Plata, Argentina.

⁽³⁾ CIDEPINT (CICPBA-CONICET-UNLP), Av. 52 e/ 121 y 122, La Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: o.dalessandro@cidepint.gov.ar

INTRODUCCIÓN

Los pigmentos anticorrosivos tradicionalmente utilizados para la protección del acero han sido ampliamente cuestionados por su elevada toxicidad y efectos adversos sobre el medio ambiente. Esto ha llevado a la búsqueda de “inhibidores verdes”, los cuales pueden obtenerse a partir de extractos vegetales y se caracterizan por ser eco-amigables, renovables y de bajo costo (1). Entre estos compuestos se hallan los taninos, reportados como inhibidores de la corrosión para acero (2) y como precursores de “tanatos” metálicos poco solubles, algunos de los cuales han demostrado ser eficaces para la protección temporaria del acero (3). En el presente trabajo se estudian las propiedades anticorrosivas sobre el acero SAE 1010 del tanino de castaño (*Castanea sativa*) y de su correspondiente “tanato” de cerio.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La solución madre de taninos de castaño se obtuvo por extracción con agua destilada a 90 °C del extracto sólido comercial (Silvateam). El pigmento “tanato” de cerio (TANCE) se obtuvo por precipitación de los taninos con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M, a pH 8. El contenido de polifenoles totales se determinó empleando la técnica de Folin-Denis (4), y la cantidad de ión metálico presente en el “tanato” se determinó a partir del análisis por difracción de rayos X de una masa conocida del material calcinado a 850°C. La cantidad de cerio lixiviado en solución acuosa a partir del “tanato” se determinó mediante la técnica de precipitación con 8-hidroxiquinoleína (5)

Los potenciales de corrosión en función del tiempo se midieron respecto a un electrodo de Ag/AgCl sat. sumergiendo un panel de acero (1 cm² de área) en soluciones de taninos (1, 2 y 5 ppm), soluciones de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10⁻², 10⁻³ y 10⁻⁴ M) y una suspensión 1% p/v del “tanato”, utilizando NaCl 0,1 M como electrolito soporte. Los ensayos de polarización lineal se realizaron en las mismas soluciones utilizando electrodos de acero con un área de 0,28 cm², un electrodo de Ag/AgCl sat. como referencia y un contraelectrodo de Pt. Se empleó una velocidad de barrido de 0,5 mV/seg y una amplitud de ±30 mV con respecto al potencial a circuito abierto. La resistencia a la polarización R_p se calculó a partir de estas curvas utilizando el software Gamry Echem Analyst.

RESULTADOS

La composición del pigmento obtenido es de 30,5% de Ce, siendo el resto la matriz orgánica. La cantidad de Ce lixiviado del pigmento luego de 24 horas resultó ser menor al límite de detección de la técnica empleada (2·10⁻³ M) y la cantidad de polifenoles liberada fue de 1,2 ppm. El Ecorr del acero en NaCl 0,1 M se ubicó entre -350 y -500 mV durante los 240 min de ensayo (Fig. 1 y 2). Las soluciones de Ce(III)

presentaron un comportamiento similar al blanco, a excepción de la solución más diluida, donde E_{corr} se desplaza hacia valores más negativos al final del ensayo (Fig. 1). Las soluciones de tanino mostraron inicialmente potenciales alrededor de -400 mV, descendiendo rápidamente a -600/-700 mV (Fig. 2). El “tanato” de cerio, en cambio, proporcionó valores de potencial mayores al blanco, acercándose a -300 mV durante la mayor parte del ensayo (Fig. 2).

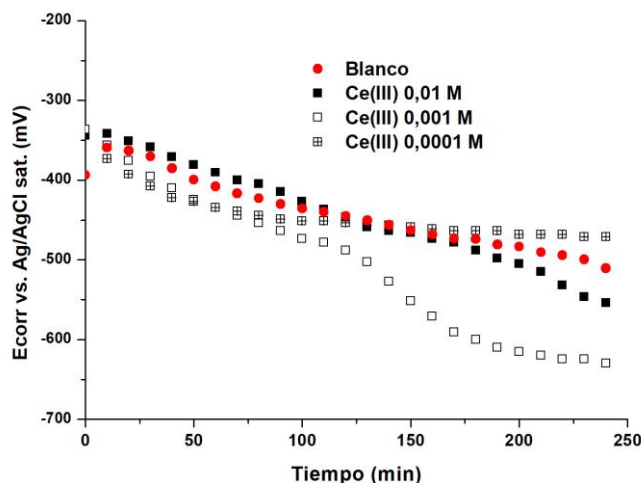


Figura 1. E_{corr} del acero en soluciones de NaCl 0,1 M con distintas concentraciones de Ce(III)

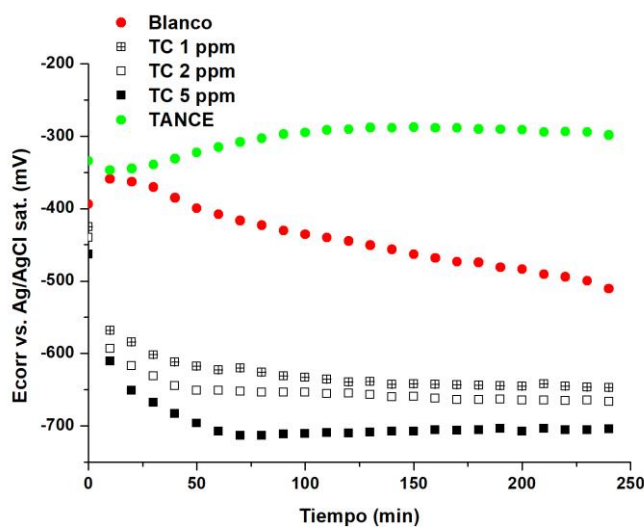


Figura 2. E_{corr} del acero en soluciones de NaCl 0,1 M con tanino de castaño (TC) y con “tanato” de cerio (TANCE)

Las soluciones de tanino presentaron valores de R_p que prácticamente duplicaron a los de la solución blanco, mientras que para el Ce (III) y el “tanato” de cerio los valores resultaron un orden de magnitud superiores al blanco (Tabla 1).

Tabla 1. Rp para los distintos pigmentos en NaCl 0,1 M

Pigmento	Concentración	Rp (ohm-cm ²)		
		2 h	5 h	24 h
Blanco	-	172,8	193,2	249,5
Tanino de castaño	5 ppm	462,70	406,42	499,80
	2 ppm	640,76	340,20	436,10
	1 ppm	300,2	379,4	480,8
Solución de Ce (III)	1·10 ⁻⁴ M	3841,6	3612,0	3580,0
	1·10 ⁻³ M	4557,0	3822,0	5889,8
	1·10 ⁻² M	2684,5	3523,8	3060,4
TANCE	1% p/v	2293,3	2613,1	4131,4

CONCLUSIONES

El Ce (III) actúa como un efectivo inhibidor de la corrosión del acero SAE 1010 en medio NaCl 0,1 M, disminuyendo un orden de magnitud la velocidad de corrosión.

El tanino de castaño actúa como un inhibidor moderado y desplaza los potenciales de corrosión a valores más negativos, resultando de esta manera un discreto inhibidor catódico.

Finalmente, el “tanato” de cerio disminuye significativamente la velocidad de corrosión y desplaza a valores más positivos el potencial de corrosión del acero, por lo que se trata de un eficiente inhibidor anódico. Es probable que la protección se deba a la adsorción selectiva del “tanato” sobre la superficie metálica, la liberación progresiva de pequeñas cantidades de Ce (III) y la posterior formación de una barrera (que incluye hidróxidos y oxihidróxidos de cerio) que impide el acceso de los agentes corrosivos a la superficie. Al ser una buena manera de retener el catión inhibidor, podemos decir que el “tanato” de cerio promete ser un buen pigmento para incorporarlo en una imprimación.

REFERENCIAS

- (1) Rani B. E. *et al.* (2012). Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. *International Journal of Corrosion Vol 2012*.
- (2) Zhao, B. *et al.* (2018). Corrosion inhibition performance of tannins for mild steel in hydrochloric acid solution. *Res Chem Intermed 44:1*, 407-423.



- (3) D'Alessandro O. et al. (2018) Formulation and Assessment of a Wash-Primer Containing Lanthanum "Tannate" for Steel Temporary Protection, *Journal of Materials Engineering and Performance* 27(2), 687–704.
- (4) Erdemoğlu, S. B., Güçer S. (2005) Selective determination of aluminum bound with tannin in tea infusion. *Anal. Sci.* 21(8), 1005-8.
- (5) Welcher F. (1948). *Organic Analytical Reagents*, Volume I, New York: D. Van Nostrand Company Inc.

INCORPORACIÓN DE LA(III) EN PINTURAS ALQUÍDICAS PARA LA PROTECCIÓN DE ACERO SAE 1010

Oriana D'Alessandro^{1,3*}, Gonzalo Selmi³, Roberto Romagnoli³, Cecilia Deyá^{2,3}

⁽¹⁾ Facultad de Ciencias Exactas UNLP, 47 y 115, La Plata, Argentina.

⁽²⁾ Facultad de Ingeniería UNLP, 1 y 47, La Plata, Argentina.

⁽³⁾ CIDEPINT (CICPBA-CONICET-UNLP), Av. 52 e/ 121 y 122, La Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: o.dalessandro@cidepint.gov.ar

INTRODUCCIÓN

En condiciones adecuadas puede formarse sobre el sustrato metálico una película de óxidos protectora. Sin embargo, en un entorno más agresivo, esta película se puede desestabilizar. Una forma de mitigar la desestabilización es incorporar inhibidores químicos solubles en el ambiente potencialmente corrosivo. Estos inhibidores pueden reforzar la película de óxido metálico o, alternativamente, depositarse sobre el sustrato (metal u óxido metálico).

Para la protección del acero, los inhibidores amigables con el medio ambiente son una opción ideal a los tradicionales, que contienen compuestos como el cromato y el fosfato. Las alternativas incluyen compuestos inorgánicos como, tierras raras, molibdatos, etc. y compuestos orgánicos como carboxilatos, fosfonatos y cinamatos entre otros (1).

Al momento de la protección de estructuras mediante pinturas, es necesario que el pigmento anticorrosivo tenga muy baja solubilidad. Una forma de incorporar inhibidores solubles en pinturas es mediante el uso de diferentes matrices.

En este trabajo se estudia el comportamiento de dos pinturas alquídicas que contienen al catión inhibidor La(III) en una matriz inorgánica (zeolita Mordenita) y en otra orgánica (a base de taninos de *Caesalpinia spinosa*), denominadas ZLa y TLa. El comportamiento de estas pinturas fue comparado con el de una tradicional conteniendo Molibdofosfato de Zinc (ZMP).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las pinturas anticorrosivas se prepararon teniendo en cuenta una formulación típica reemplazando, en volumen, el pigmento de zinc por los pigmentos con La (2, 3). Las tres pinturas se prepararon en un molino de bolas. La preparación de la superficie de acero SAE 1010 se llevó a cabo mediante arenado. La aplicación de las pinturas se realizó con pincel. El espesor total de la película seca fue de 75 μm .

Los paneles pintados se caracterizaron electroquímicamente por medidas de conductividad para determinar la resistencia iónica (R_i), por ensayos de polarización lineal, para determinar la resistencia a la polarización (R_p) y por medidas del potencial de corrosión (E_{corr}). Se utilizó un contraelectrodo de Pt, un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia y NaCl 0,1M como electrolito soporte. Las condiciones para la determinación de R_p fueron ± 20 mV, y 1 mV/s respecto al potencial a circuito abierto.

Asimismo, los paneles pintados se sometieron a ensayos acelerados de laboratorio, cámara de niebla salina, ASTM B117 (CNS) y cámara de humedad, ASTM B2247 (CH).

RESULTADOS

La R_i del esquema de pintado, aporta información sobre la penetración del agua y del electrolito a través de la película. Se considera una buena protección cuando la resistencia del recubrimiento supera los $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que una protección es

deficiente cuando la resistencia del recubrimiento resulta inferior a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (4). El recubrimiento ZMP presentó una protección por barrera regular durante los primeros 13 días mientras que los recubrimientos TLa y ZLa mostraron una protección con pobres propiedades de barrera desde el comienzo del ensayo (Fig. 1).

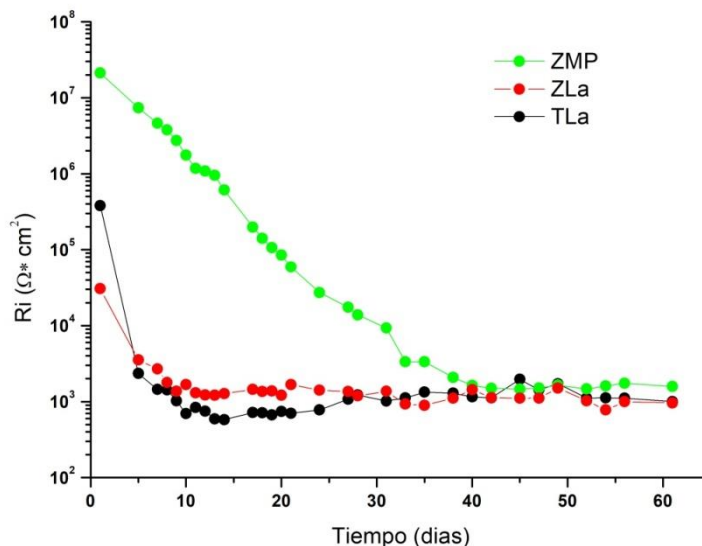


Figura 1: Ri vs. tiempo

La Rp permite evaluar la velocidad de corrosión del sustrato pintado una vez que el agua ha alcanzado la superficie metálica ($R_i < 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$). En este caso se considera que la velocidad de corrosión es baja cuando Rp supera los $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, y alta cuando es menor a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Las medidas pudieron realizarse luego de un día de comenzado el ensayo para los recubrimientos TLa y ZLa, mientras que para la muestra ZMP se comenzó luego de 13 días.

Las muestras con La(III) presentaron un comportamiento similar, Rp tomó un valor inicial por debajo del mínimo aceptable y luego disminuyó hasta alcanzar un valor de alrededor de $3,5 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que la muestra ZMP tardó 56 días en alcanzar dicho valor (Fig. 2).

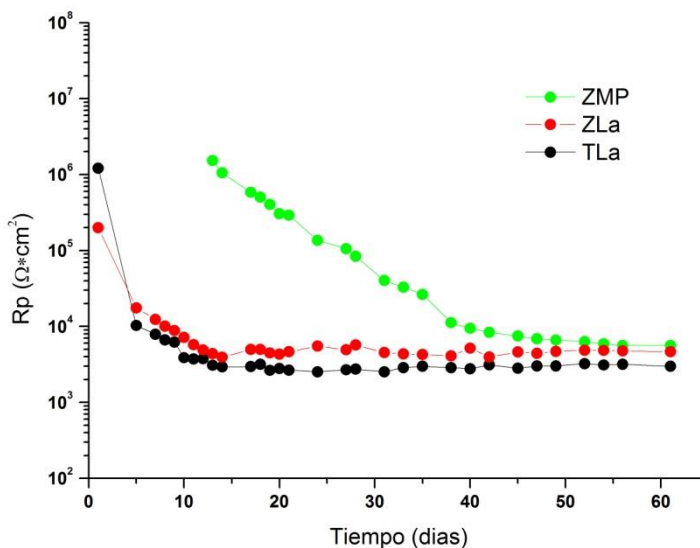


Figura 2: Rp vs. tiempo

Las medidas de E_{corr} en función del tiempo, permitieron monitorear el estado de la superficie metálica. Las muestras que contienen lantano alcanzaron el E_{corr} del acero desnudo (-650 mV) luego de 45 días de ensayo mientras que la muestra con ZMP se mantiene luego de 40 días de ensayo en un potencial de -500 mV (Fig. 3). Las oscilaciones presentes pueden deberse a transiciones activo-pasivo de la superficie.

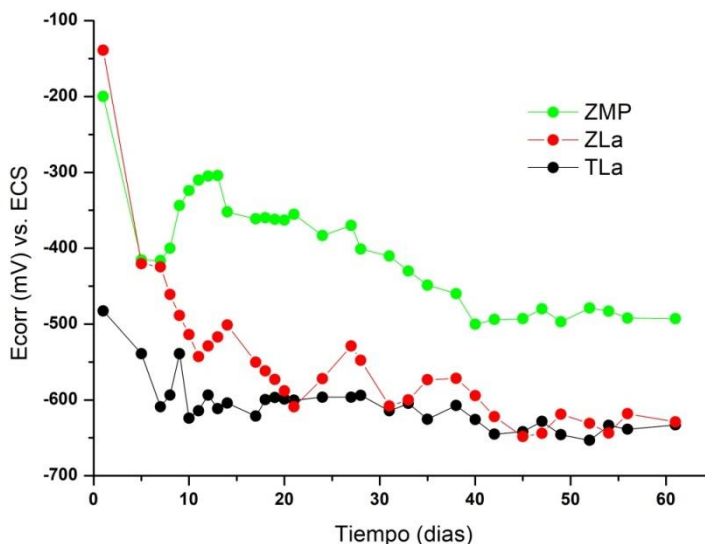


Figura 3: E_{corr} vs. Tiempo

Los ensayos acelerados indican que luego de 17 días de exposición, en la CNS la muestra con ZMP presenta la mejor calificación posible mientras que ZLa y TLa tienen una calificación media. En la CH la muestra que contiene ZMP presenta una calificación superior a las muestras ZLa y TLa (Tabla 1).

CNS				CH		
Días	ZMP	ZLa	TLa	ZMP	ZLa	TLa
6	10	9G	10	8F	8F	9P
9	10	8G	9S	8F	6M	7P
17	10	6G	6G	8F	6M	6P

Tabla 1: Cámara de niebla salina y cámara de humedad.

CONCLUSIONES

Es posible incorporar al ión La(III) en dos matrices diferentes, e incorporarlos como pigmentos funcionales en una pintura alquídica anticorrosiva para acero. Los ensayos electroquímicos indican un mejor comportamiento para ZMP. Las pinturas con ZLa y TLa tuvieron comportamientos similares entre sí y podrían ser empleadas en ambientes menos agresivos teniendo en cuenta que con estos nuevos pigmentos que no contienen fosfatos, se evitan los efectos de la eutrofización de los ecosistemas acuáticos.

REFERENCIAS

- (1) Blin, F. *et al.* (2006). The nature of the surface film on steel treated with cerium and lanthanum cinnamate based corrosion inhibitors. *Corrosion Science* 48, 404-419.
- (2) D'Alessandro, O. *et al.* (2017). Preparación y caracterización de un material zeolítico intercambiado con La⁺³ y Pr⁺³ y estudio de su capacidad como pigmento anticorrosivo. *17º SAM-CONAMET*.
- (3) D'Alessandro, O. *et al.* (2018). Lanthanum Derivative from "Tara" Tannin for Steel Temporary Protection. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57:9, 3215-3226.
- (4) Leidheiser, H (1979). Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal-organic coating interface. *Progress in Organic Coatings* 7:1, 79-104.

**MATERIALES MESPOROSOS TUD-1 MODIFICADOS CON ÁCIDO
TUNGSTOFOSFÓRICO COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN LA
SÍNTESIS DE QUINOLINAS**

Romina A. Frenzel, Eliana R. Nope Vargas, Marina N. Gorsd, Luis R. Pizzio, Gustavo P. Romanelli*

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

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco"
CINDECA, Argentina. UNLP, CONICET, 47 N° 257, (1900) La Plata, Argentina

Resumen

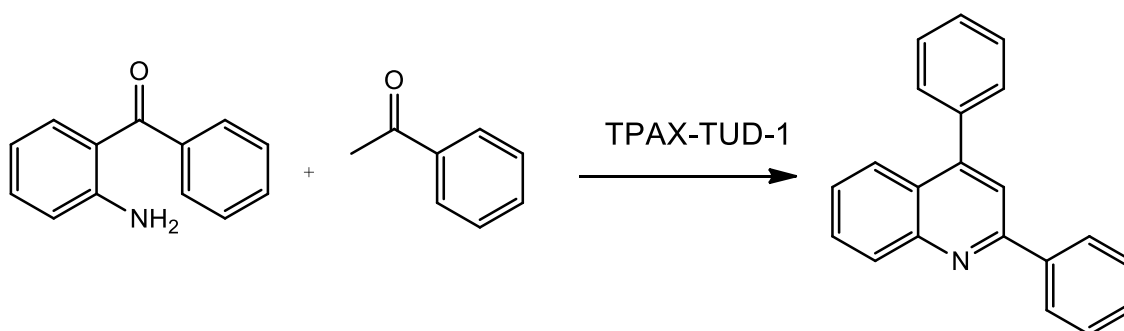
En el presente trabajo fueron sintetizados materiales silíceos mesoporosos TUD-1, modificados con ácido tungstofosfórico. Estos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas: DRX, espectroscopia FT-IR y titulación potenciométrica. Se estudió la actividad catalítica de los mismos en la síntesis de 2,4-difenil quinolina. Se evaluaron distintos parámetros, con el fin de obtener las condiciones óptimas de reacción.

Introducción

Las quinolinas son compuestos heterocíclicos muy utilizados en la síntesis de fármacos [1]. El método mayormente utilizado para la síntesis de quinolinas es el de Friedländer, el cual implica el uso de catalizadores ácidos o básicos. La gran desventaja, es la utilización de sustancias corrosivas y la generación de contaminantes. En los últimos años, se han desarrollado nuevos métodos, que implican el uso de ácido tungstofosfórico (TPA) soportado en catálisis heterogénea.

Los materiales silíceos mesoporosos TUD-1 (Technische Universiteit Delft) [2,3] presentan una estructura tridimensional que facilita la difusión dentro y fuera de la misma, lo que los hace interesantes como soportes de catalizadores. Estos materiales presentan mayor estabilidad térmica, una síntesis más sencilla y que no implica el uso de surfactantes.

En este trabajo se reporta la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales TUD-1 modificados con TPA como catalizadores en la síntesis de 2,4-difenil quinolina (Esquema 1).



Esquema 1. Reacción de síntesis de quinolinas

Experimental

Síntesis de TUD-1

Se utilizó una relación molar $\text{SiO}_2/\text{TEA}/\text{TEAOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1:0,5 [3]. Para ello, se preparó una solución de TEA en agua y se agregó a la solución de TEOS. Se agitó durante 2 h, se dejó envejecer durante 24 h a 20°C y se secó a 100°C por 24 h. Los sólidos se calcinaron en aire a 600°C por 10 h.

Impregnación de TUD-1 con ácido tungstofosfórico

Se puso en contacto una solución de 0,3 g de TPA en 3 ml de etanol- H_2O 50 % v/v con 0,7 g de soporte a 25°C. La concentración final en el material es de 30% (TPA30/TUD-1). El mismo procedimiento se utilizó para obtener una concentración final de 60% (TPA60/TUD-1). Finalmente, el sólido se calcinó a 400°C por 2h.

Caracterización del catalizador

Espectroscopia FT-IR: Se utilizó un equipo Thermo Nicolet IR.200, pastillas de KBr, y rango de medida de 400 a 4000 cm^{-1} .

Difracción de rayos X: Se utilizó un equipo Philips modelo PW-1730, radiación Cu K α ($\lambda=1,5417 \text{ \AA}$), filtro de níquel, 20 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, ángulo de barrido (2θ), entre 5° y 60°.

Titulación potenciométrica: Se utilizó un equipo Metrohm 794 Basic Titrino con un electrodo de doble junta. 25 mg de sólido se suspendieron en 45 ml de acetonitrilo y se tituló con *n*-butilamina 0,025N.

Evaluación catalítica

En un tubo de reacción se colocaron 2-amino benzofenona (1 mmol), acetofenona (1,2 mmol) y TPAX/TUD-1 (1% mmol) a 70°C. Una vez finalizada la reacción, se agregaron 5 ml de acetona y el catalizador se filtró. El extracto se secó con Na_2SO_4 anhidro. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Shimadzu 2014. Se variaron distintos parámetros de reacción como: catalizador, cantidad de catalizador y temperatura.

Resultados y Discusión

Los espectros FT-IR (Figura 1), muestran que las bandas correspondientes a la estructura Keggin del TPA, se encuentran presentes superpuestas a las bandas de la sílice. Además, esta estructura permanece intacta luego de la impregnación en el soporte y posterior tratamiento a 400°C.

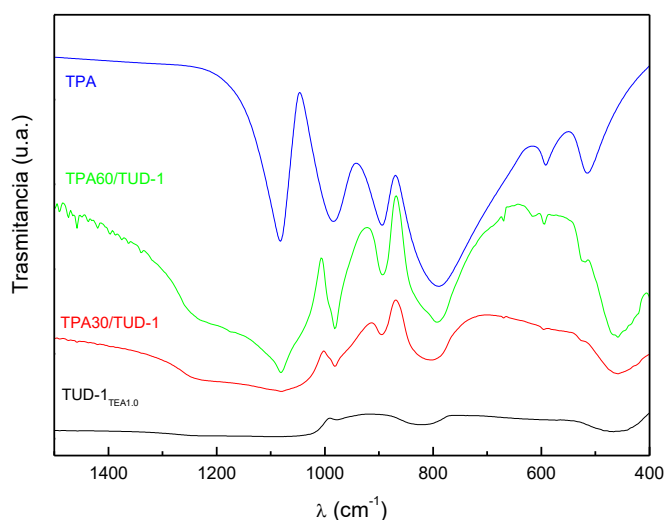


Figura 1. Espectros FT-IR de TUD-1, TPA30/TUD-1 y TPA60/TUD-1

Mediante titulación potenciométrica (Figura 2) se pudo determinar que TPA30/TUD-1 y TPA60/TUD-1 presentaron sitios ácidos muy fuertes, con un potencial inicial del electrodo (E_i) muy similar (550 y 585 mV respectivamente). Sin embargo, el número de sitios ácidos para el material TPA60/TUD-1 resulto del doble de TPA30/TUD-1 [3].

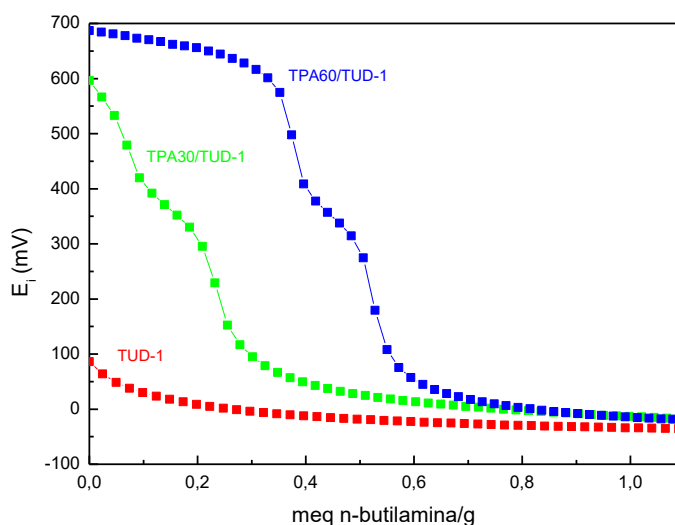


Figura 2. Titulación potenciométrica de TUD-1, TPA30-TUD-1 y TPA60-TUD-1

Los diagramas de DRX de las muestras TPAX/TUD-1 no muestran ninguno de los picos característicos del TPA, lo que sugiere que el mismo se encuentra disperso en el soporte o se encuentra presente como fases no cristalinas

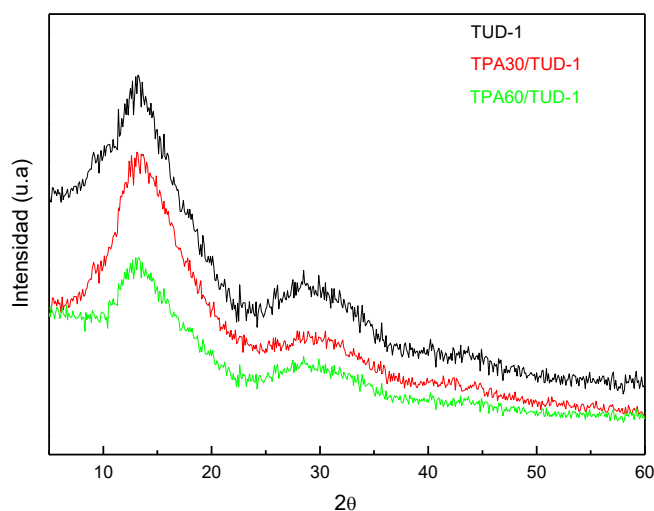


Figura 3. Difracción de DRX de TUD-1, TPA30/TUD-1 y TPA60/TUD-1

Por otro lado, de los ensayos de la actividad catalítica de los materiales se pudo obtener las condiciones óptimas de reacción.

En la Tabla 1 se puede observar que la reacción no se lleva a cabo en ausencia de catalizador, mientras que utilizando los materiales sintetizados, se alcanzan rendimientos de hasta 61% (70°C, 9h). Además, el incremento en el rendimiento es paralelo al aumento de TPA incorporado. El mayor rendimiento (75%) se obtuvo utilizando TPA, sin embargo, la reacción ocurre en medio homogéneo.

Tabla 1. Actividad catalítica de los materiales sintetizados en la síntesis de quinolinas

Catalizador	Rendimiento (%)
Sin catalizador	-
1% mmol TPA30/TUD-1	50
1% mmol TPA60/TUD-1	61
1% mmol TPA	75

Asimismo, se observó que valores menores a 1% de TPA60/TUD-1 con respecto al sustrato disminuyen el rendimiento de reacción (40%, 0,5%), mientras que cantidades de 1,5 % no lo aumentan de manera significativa (65%).

Al evaluar el efecto de la temperatura de reacción (Figura 4), se observó que 120°C es la temperatura óptima de reacción, obteniendo un 99% de rendimiento de la 2,4- difenil quinolina.

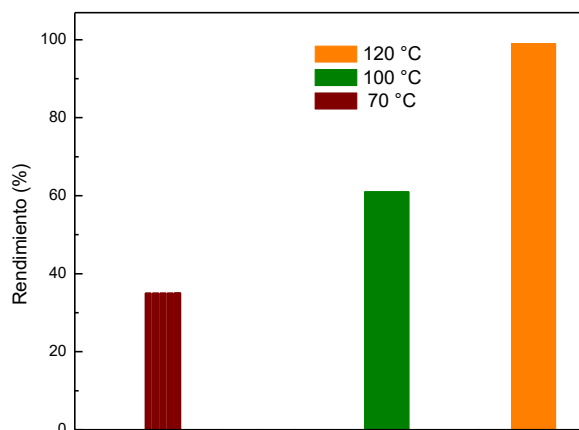


Figura 4. Dependencia del rendimiento con la temperatura de reacción.

Conclusiones

Se logró sintetizar materiales silíceos mesoporosos del tipo TUD-1 impregnados con ácido tungstofosfórico, para ser utilizado como catalizadores en la reacción de síntesis de 2,4-difenil quinolina. Las caracterizaciones de los materiales demostraron que la estructura Keggin del TPA permanece intacta luego de la inclusión y secado de los materiales. Se logró encontrar las condiciones óptimas de reacción (120°C, 1% mmol TPA60/TUD-1). Además, la reacción se realiza en condiciones medioambientalmente amigables, utilizando catálisis heterogénea y sin solvente.

Referencias

- [1] Current Catalysis 4, 2015, 65
- [2] Catalysis Letters 148, 2018, 576
- [3] Journal of Sol-Gel Science and Technology 2018, 87, 204

POLIOXOTUNGSTOVANADATOS INCLUIDOS EN POLÍMEROS SUPERABSORBENTES COMO CATALIZADORES EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE SULFUROS

Romina Frenzel*, Gustavo Romanelli, Luis Pizzio
*rominaafrenzel@gmail.com

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco"
CINDECA, Argentina. UNLP, CONICET, 47 N° 257, (1900) La Plata, Argentina.

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron polioxotungstovanadatos con estructura tipo Keggin incluidos en polímeros superabsorbentes. Los materiales se caracterizaron mediante diversas técnicas: espectroscopia FT-IR, adsorción-desorción de N₂ y titulación potenciométrica. Se estudió la actividad catalítica de los mismos en la oxidación selectiva de sulfuros, estableciéndose las condiciones óptimas de reacción para la obtención de la sulfona.

Introducción

Los polioxotungstovanadatos (POTVs) son empleados como catalizadores en diversos procesos catalíticos. Su versatilidad es debida a la variada composición química del heteropolianión. Son oxidantes multielectrónicos y presentan una elevada acidez [1], sin embargo, exhiben algunas desventajas como su superficie específica y estabilidad térmica relativamente bajas.

Los polímeros superabsorbentes están compuestos por cadenas poliméricas formando una red tridimensional de poros interconectados entre sí [2], lo que los hace interesantes como materiales para inmovilizar diferentes POTVs y así obtener catalizadores con adecuadas propiedades fisicoquímicas y texturales.

Por otro lado, la oxidación selectiva de sulfuros es una reacción de gran importancia, tanto a escala industrial como de laboratorio. Tradicionalmente, la misma conlleva el uso de sustancias corrosivas y peligrosas.

El objetivo de este trabajo es evaluar la actividad catalítica de los POTVs K₅[SiVW₁₁O₄₀] y K₆[SiV₂W₁₀O₄₀] inmovilizados en un polímero superabsorbente (SAP) en la oxidación selectiva de difenilsulfuro a difenilsulfona y obtener las condiciones óptimas de reacción (Figura 1).

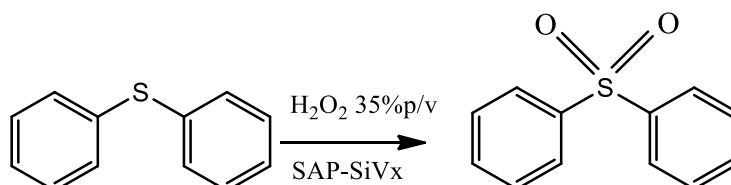


Figura 1. Oxidación selectiva de difenilsulfuro

Experimental

Síntesis de $K_5[SiVW_{11}O_{40}] (SiV)[1]$

Se disolvió 20,78g de $H_4SiW_{12}O_{40}$ en 12 ml de agua destilada a 80°C. Se agregó 6,81g de $NaHCO_3$ y se llevó a ebullición. Se agregó una solución de $NaVO_3$ (2,44g) en HCl 6M (6ml). Por último, se agregó 1,62g de KCl a 80°C. El precipitado amarillo se filtró, lavó y secó hasta peso constante.

Síntesis de $K_6[SiV_2W_{10}O_{40}] (SiV_2)[3]$

Se disolvió 0,55g de $NaVO_3$ y 4,00g de $Na_{10}[SiW_9O_{34}]$ en 40ml de agua destilada a 25°C. Se llevó el pH a 1,5 con HCl 6M. Se agregaron 5,00g de KCl y 150ml de metanol. El precipitado naranja se filtró, lavo y secó hasta peso constante.

Síntesis de SAP-SiVx [2]

En un tubo de reacción se colocaron las siguientes soluciones: acrilamida 50%p/v (3ml), ácido acrílico 50%p/v (2ml), N,N-metilenbisacrilamida 2,5%p/v (0,7ml), solución de SiVx (3ml), pluronic PF127 10%p/v (0,3ml), persulfato de amonio 20%p/v (0,25ml), N,N,N,N-tetrametildiamina 20%p/v (0,25ml) y 1g de Na_2CO_3 . Una vez formado el polímero, se lavó y secó hasta peso constante. Las concentraciones obtenidas fueron de 10, 20 y 30%p/p de SiVx incluido en el SAP.

Caracterización del catalizador

Espectroscopia FT-IR: equipo Thermo Nicolet IR.200, pastillas de KBr y rango de medida: 400-4000 cm^{-1} .

Adsorción-desorción de N_2 : equipo Micromeritics ASAP 2020. Desgasificado: 100°C (700 minutos, vacío).

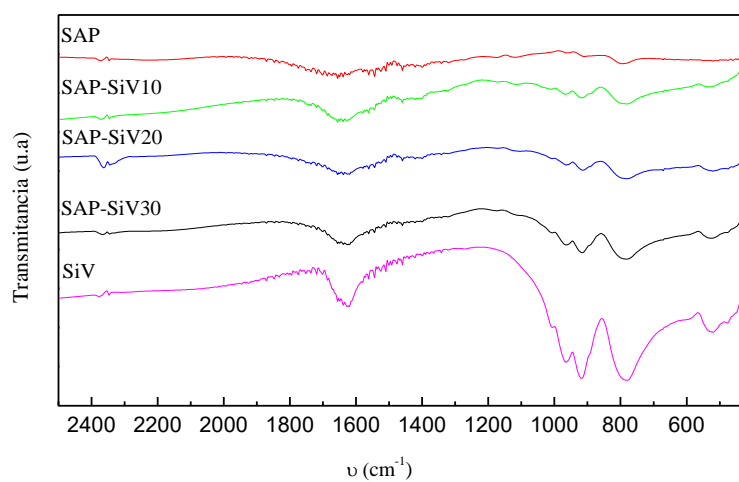
Titulación potenciométrica: equipo Metrohm 794 Basic Titrino con electrodo de doble junta. 25mg de sólido se suspendieron en 45ml de acetonitrilo y se tituló con *n*-butilamina 0,025N.

Evaluación catalítica

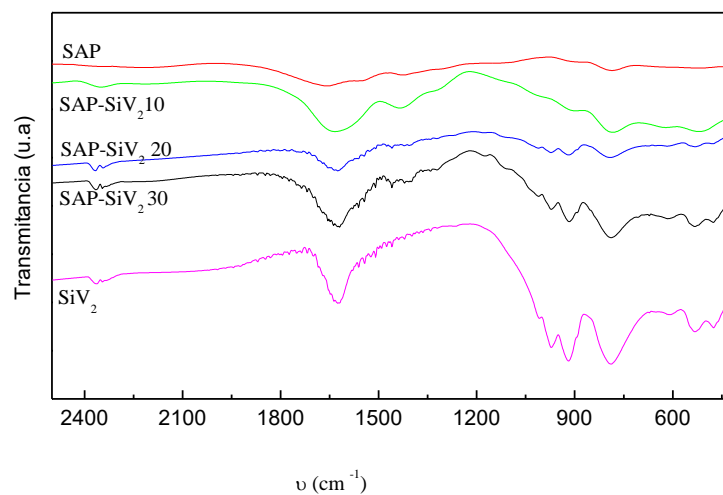
En un tubo de reacción se colocaron difenilsulfuro (1 mmol), acetonitrilo (5ml), SiVx/SAP-SiVx (0,5-1,5% mmol), 0,1-1 mL H_2O_2 35%p/v a 25°C. Una vez finalizada la reacción (24h), se realizó una extracción con tolueno:agua 1:1. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Shimadzu 2014.

Resultados y Discusión

Los espectros FT-IR (Figura 2), muestran que la estructura Keggin correspondiente a SiV y SiV₂, se encuentra presente en las muestras SAP-SiV y SAP-SiV₂, respectivamente, superpuestas con las bandas del polímero, y que la intensidad de las mismas aumenta con el incremento de POTV incorporado.



a)



b)

Figura 1. Espectros FT-IR: a) SAP-SiV, b) SAP-SiV₂

El SAP utilizado como soporte presentó un área superficial específica (S_{BET}) alta (341 m^2/g , Tabla 1). Además, se puede observar que el valor de S_{BET} de los SAP-SiV_x es similar al del SAP, observándose un leve descenso con el aumento de la cantidad de polioxotungstovanadato incorporado.

Tabla 1. Superficie específica de SiVx/SAP-SiVx

Compuesto	S _{BET} (m ² /g)
SiV	5
SiV ₂	10
SAP	341
SAP-SiV10	330
SAP-SiV ₂ 10	335
SAP-SiV20	318
SAP-SiV ₂ 20	310
SAP-SiV30	305
SAP-SiV ₂ 30	300

Los valores del potencial inicial del electrodo (E_i), los cuales se utilizan para clasificar la fuerza de los sitios ácidos presentes en el SAP-SiVx, mostraron que los mismos pueden considerarse como sitios ácidos fuertes (Figura 4), mientras que los presentes en el SAP se clasifican como débiles (E_i= -4mV). Además, se observa que la acidez aumenta conforme se incrementa la cantidad de POTV incorporado en el SAP.

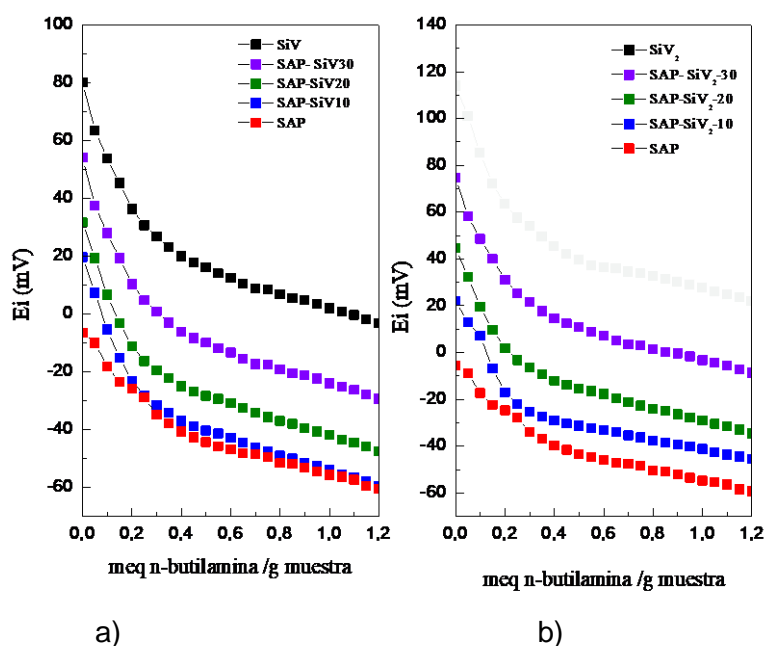


Figura 3. Titulación potenciométrica de: a) SAP-SiV, b) SAP-SiV₂

Los materiales sintetizados presentaron propiedades adecuadas para ser utilizados como catalizadores en la oxidación de sulfuros. Los resultados de los test catalíticos de los materiales SAP-SiVx se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Evaluación catalítica de SiVx y SAP-SiVx

Entrada	Catalizador	Cantidad catalizador %	Relación sustrato/peróxido	Conversión %	Selectividad sulfóxido %	Selectividad Sulfona %
1	-	-	1/10	5	100	-
2	SiV ^a	1	1/10	100	-	100
3	SiV ₂ ^a	1	1/10	100	-	100
4	SAP-SiV30	1	1/10	79	-	100
5	SAP-SiV ₂ 30	1	1/10	94	-	100

^a tiempo de reacción=9h

De los resultados obtenidos, se puede observar que en ausencia de catalizador, la reacción no se lleva a cabo (Entrada 1), mientras que al utilizar SiV y SiV₂ (Entradas 2 y 3), las conversiones son del 100% con una selectividad total hacia la sulfona. Al utilizar los materiales SAP-SiVx se observó que para alcanzar conversiones comparables a las obtenidas con SiVx, los tiempos de reacción aumentan de 9h para SiV₂ a 24h para SAP-SiV₂30 (Entradas 3 y 5). Esto se debe a que la reacción ocurre en fase heterogénea, aumentando los tiempos de reacción y facilitando el aislamiento del producto y la recuperación del catalizador del medio de reacción.

Se logró obtener selectivamente la sulfona utilizando los materiales con mayor contenido de fase activa incorporada SAP-SiVW30 y SAP-SiV₂W30 (Entradas 4 y 5, respectivamente). Las condiciones óptimas de reacción se consiguieron al utilizar 1 mmol de difenil sulfuro, 5 mL de acetonitrilo, 1% mmol de SAP-SiV₂30, 1:10 relación sustrato:peróxido y 25°C.

Conclusiones

Se logró sintetizar y caracterizar polioxotungstovanadatos incluidos en polímeros superabsorbentes, para ser utilizados como catalizadores en la oxidación selectiva de sulfuros. Mediante FT-IR se pudo demostrar que la inclusión de los POTV en el soporte fue exitosa, ya que se encuentra presente la estructura Keggin luego de la síntesis y secado de los materiales. Además, el aumento en la superficie específica observado, representa una gran ventaja en el uso de SAP-SiVx como catalizadores heterogéneos.

Se logró encontrar las condiciones óptimas de reacción para la obtención de la difenil sulfona (1% mmol SAP-SiV₂30, 1:10 sustrato/peróxido, 25°C, 24h), con valores de conversión del 94% y una selectividad del 100%.

Referencias

- [1] JACS 1984,106,7677
- [2] Polymer 2000, 41,23,8213
- [3] Inorganic Chemistry 1991,30,976

**OBTENCION DE BIOPRODUCTOS A PARTIR DE PIROLISIS DE ALGA
*MACROSYSTIS PYRIFERA***

Jonathan Simonceush^a, María Sol Dambolena^a, Soraya Fuentes^a, Alica Nisovoy^b,
Victoria Gutierrez^a, María Alicia Volpe^{a,*}

^a Grupo de Tecnología Química, Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI),
UNS/CONICET, Camino Carrindanga km 7.

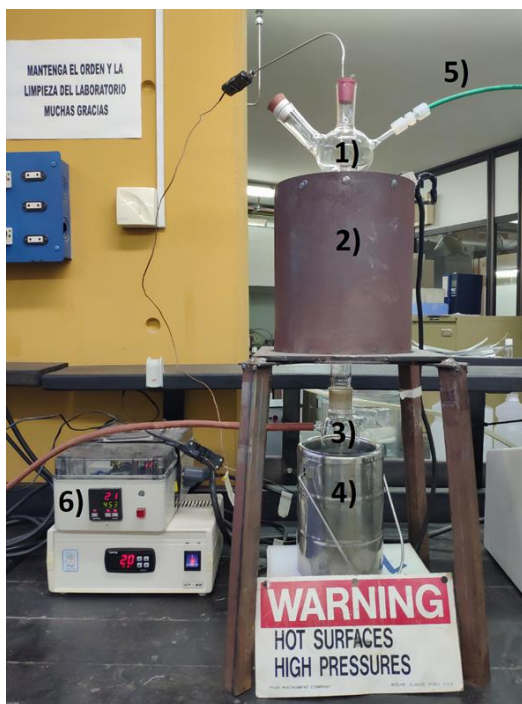
^b Centro Austral de Investigaciones Científicas (CADIC) , Bernardo Houssay 200, V9410
Ushuaia, Tierra del Fuego Ushuaia

*mvolpe@plapiqui.edu.ar

La pirólisis de biomasa es una conversión térmica en ausencia de oxígeno, mediante la cual se obtienen: un líquido pirolítico, gases y un residuo sólido carbonoso. Se pirolizan variados tipos de biomasa con diferentes objetivos, siendo los materiales lignocelulósicos los más tradicionales. En trabajos exploratorios realizados en nuestros laboratorios [1], se ha concluido que el líquido de pirólisis de algas es rico en ciertos compuestos de alto valor agregado, como aminas, alcoholes grasos, etc., además de ser más estable para el almacenamiento que el correspondiente al material lignocelulósico.

En el presente trabajo se lleva a cabo pirólisis del alga patagónica *Macrosystis Pyrifera*, recolectada durante el mes de enero de 2018 en las costas de Bahía Golondrina, Ushuaia, Argentina, considerando al líquido o aceite de pirolisis como una posible fuente de bioproductos de alto valor agregado.

Las pirólisis se realizaron a escala banco, en un reactor de vidrio vertical, optimizando los parámetros operativos de manera de maximizar el rendimiento al aceite pirolítico. La reacción se llevó a cabo bajo flujo de N₂ de 200 cm³/min) y a una temperatura de 450 °C empleando aproximadamente 3 g de biomasa algal, durante un tiempo de 10 minutos. Los vapores obtenidos fueron condensados en baño de agua/hielo. El rendimiento a líquido algal resultó del 26%, mientras que el correspondiente a biocarbón y gas fue de 52% y 22% respectivamente. En la **Figura 1** se muestra el reactor de pirólisis empleado.



- 1)- Reactor tubular de vidrio
- 2)- Horno
- 3)- Vaso condensador de vidrio
- 4)- Baño de agua/hielo
- 5)- Conexión de nitrógeno
- 6)- Controlador de Temperatura

Figura 1. Reactor de Pirolisis.

La composición química del líquido, determinada por cromatografía gaseosa acoplada a detección por masas, se muestra en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Composición química (porcentuales semicuantitativos en masa) del líquido de Pirolisis de *Macrosystis Pyrifera*.

Compuestos	%
C ₃ H ₆ O (Epóxido de propileno)	3,1
C ₄ H ₆ O ₂ Etanoato de etilo	3,6
C ₆ H ₁₃ NO ₂ -etil, 3-metil Oxazolidina	3,9
C ₅ H ₄ O ₂ Furfural	4,7
C ₆ H ₆ O ₂ - Acetilfurano	47,4
C ₆ H ₁₀ O ₄ Isosorbida	37,3

Se destaca que la mayor concentración obtenida en el líquido corresponde isosorbida (37 %). Este producto resulta de interés industrial ya que puede proponerse como un sustituto de disolventes comúnmente empleados en la industria, tales como DMF y DMSO. Se destaca su uso en formulaciones cosméticas a escala industrial, y su posible aplicación en industrias asfálticas y de pinturas. Entre los compuestos presentes en el biolíquido también se detectó furfural (con una composición porcentual del 5%), utilizado en la fabricación de plásticos y como acelerador del vulcanizado.

En el futuro se pretende estudiar teóricamente la separación tanto del furfural, como de la isosorbida mediante el empleo de solventes específicos para cada caso.



Si bien en el presente trabajo se focaliza en la obtención del biolíquido algal como fuente de productos provenientes de origen renovables, el biocarbón que se recolecta en el reactor luego de la pirólisis como co-producto también fue estudiado y sus posibles usos industriales se analizan en otro trabajo [2].

Referencias

¹ "Valorization of Rhizoclonium sp. algae via pyrolysis and catalytic pyrolysis". Casoni, A.; Zunino, J.; Piccolo, M. C.; Volpe, M. A. *Bioresource Technology*; 216; 3-2016; 302-307.

² "Biocarbones de pirólisis. Preparación, caracterización en el contexto de su aplicación industrial". Congreso Argentino de Química 2019



**FACTIBILIDAD DEL DESARROLLO DE VITROCERÁMICOS DE MUY BAJO
COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA A PARTIR DE UN MINERAL DE LITIO
NACIONAL.**

Marisa A. Sierra, Mariana Constante, Ulises Gilabert.

**UTNFRBA Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Buenos Aires,
Av. Medrano 951, CABA, Argentina, CP: 1179.**

Perezia2004@yahoo.com.ar

Introducción:

Los aluminosilicatos de litio se han usado en la industria del vidrio y la cerámica como fundentes y como cargas de bajo coeficiente de expansión en cerámica blanca [1]. En los tempranos 1960 una patente de Stookey señaló la eficiencia del TiO_2 como agente nucleante y se iniciaron una serie de estudios sobre el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) y las aplicaciones de los vitrocerámicos derivados [2].

Los vitrocerámicos de LAS tienen como principal atractivo sus bajos coeficientes de expansión, buena resistencia química y buenas propiedades mecánicas. Las mejores propiedades térmicas se obtienen por la generación de cristales de soluciones sólidas de aluminosilicatos de litio (cuarzo de alta T, keatita (sílice tetragonal, Beta-eucryptita (LiAlSiO_4), Beta-espodumeno ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$). Se pueden usar en partes de precisión de sistemas ópticos, paneles de cocinas, ventanas de hornos, fuentes para hornos y otros artefactos [3].

La familia de los aluminosilicatos de litio incluye compuestos con la fórmula $\text{LiAlSi}_x\text{O}_{2x+2}$. Cationes como Mg y Zn pueden sustituir al Li y x puede variar de manera considerable. También el AlPO_4 puede reemplazar parcialmente a SiO_2 . Además el Al puede ser sustituido por cationes con número de oxidación +2 o +3.

La fabricación de un vitrocerámico LAS implica obtener en primer lugar un vidrio de base para luego conformar algún objeto. Sigue un tratamiento térmico que convierte al vidrio en vitrocerámico. Para este tipo de vitrocerámicos se suele incluir TiO_2 y/o ZrO_2 como agentes de nucleación [4].

La producción de un vitrocerámico LAS es relativamente costosa pues son costosas las materias primas de grado analítico requeridas y por la elevada temperatura necesaria para obtener los vidrios de base ($T > 1600$ °C).

Este trabajo se presentan los primeros resultados de un estudio orientado a determinar la factibilidad del desarrollo de vitrocerámicos de muy bajo coeficiente de expansión

térmica a partir de espodumeno mineral de origen nacional. Se describe la modificación de la composición del mineral mediante adición de otras materias primas, su influencia en las propiedades de los vidrios de base y de los vitrocerámicos obtenidos.

Materiales y Métodos:

Como materias primas para obtener los vidrios de base por fusión a 1600 °C se utilizó por un lado mineral espodumeno de origen nacional, cuya composición química se determinó mediante fluorescencia de rayos X y espectrometría de absorción atómica y, por el otro, ácido bórico y dióxido de titanio, ambos de grado analítico. Los vidrios se obtuvieron en forma de frita, se sometieron a molienda y tamizado y se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido (CDB) (TA-Q600) y dilatometría mecánica (NETZSCH 402-C). Los vitrocerámicos obtenidos a partir de los vidrios de base se caracterizaron por dilatometría mecánica y difracción de rayos X (Philips X'Pert MPD).

Sobre la base de los resultados del análisis químico del mineral (en porcentajes en masa): SiO₂ (72,14%), Al₂O₃(20,43%), Li₂O(5,18%), Fe₂O₃(0,94), Na₂O(0,94%), K₂O(0,28%), CaO(0,08%), MgO(0,04), TiO₂(0,01%), se añadió H₃BO₃ como fundente y TiO₂ como agente nucleante para favorecer la obtención de los vitrocerámicos. En consecuencia se obtuvieron dos vidrios sin agregado de otros componentes V-1 y con agregado V-2.

Resultados:

De los ensayos de CDB (fig.: 1) se determinó que V-2 tiene una menor temperatura de transición vítrea, muy probablemente por efecto del ácido bórico, su cristalización se ve notablemente favorecida por la presencia de TiO₂ tal como muestra la mayor intensidad del pico asociado al proceso de cristalización.

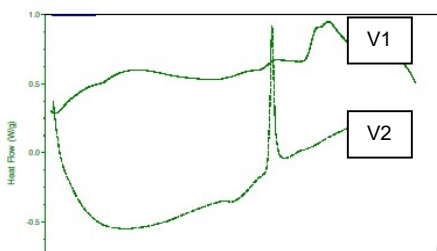


fig.: 1 CDB V-2

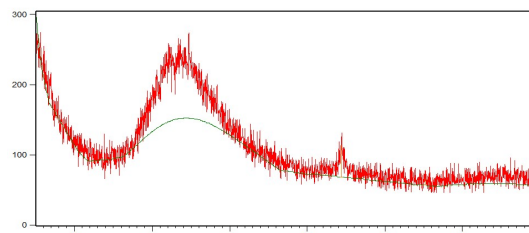


fig.: 2 DRX V-2

Varias probetas de V-2 molidas y tamizadas fueron prensadas y sometidas a tratamientos térmicos de acuerdo a la información obtenida por CDB. Luego se determinó el coeficiente de expansión térmica lineal (α) de cada una de ellas por dilatometría y, finalmente fueron nuevamente reducidas a polvo y caracterizadas por DRX.

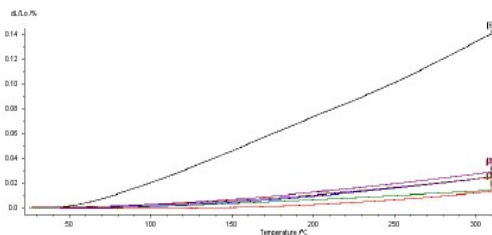


Fig.: 3 Dilatometría V-2

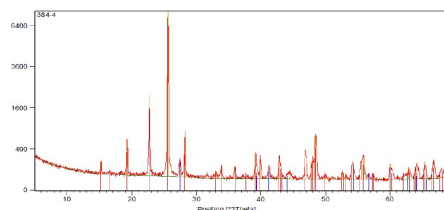


Fig.: 4 DRX V-2

Los resultados de dilatometría (fig.: 3) muestran la gran disminución de $\alpha_{30-300\text{ }^{\circ}\text{C}}$ como producto de la transformación de las distintas probetas de V-2 en vitrocerámicos. Para V-2 $\alpha_{30-300\text{ }^{\circ}\text{C}}$ es de alrededor de $5 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, para los cuatro vitrocerámicos obtenidos $0,43 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} < \alpha_{30-300\text{ }^{\circ}\text{C}} < 1 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Incluso para uno de ellos $\alpha_{30-300\text{ }^{\circ}\text{C}} < \alpha_{30-300\text{ }^{\circ}\text{C}}$ del patrón de vidrio de sílice empleado en los ensayos.

Los ensayos de DRX (fig.: 4) verifican el carácter no cristalino de V-2 y al β -espodumeno como la fase cristalina (fig.: 2) principal presente en los vitrocerámicos. De esta manera se explica la gran disminución de $\alpha_{30-300\text{ }^{\circ}\text{C}}$ al convertir V-2 en los distintos vitrocerámicos.

Conclusiones:

Los primeros resultados de este estudio resultan alentadores, se han obtenido vitrocerámicos de muy bajo coeficiente de expansión térmica a partir de mineral espodumeno de origen nacional agregando sólo dos componentes en la formulación de los vidrios de base. Los bajos coeficientes de expansión térmica de los vitrocerámicos obtenidos se deben a la generación de cristales de β -espodumeno como consecuencia de los tratamientos térmicos.

Referencias:

1. R. P. Hevia, C. Gil, J. B. Carda, Tratamiento Mineral de Espodumeno en la Industria. Cerámica. Caracterización y aprovechamiento tecnológico, Qualicer 2006 pag.55-60.
2. S.D. Stookey, Method of making ceramics and product thereof, US Patent 2 920 971 (January 12, 1960).
3. ,Low Thermal Expansion Glass Ceramics, H. Bach, Dieter Krause (eds), Springer, (2005), pag. 3.
4. D. Ovono, P. Pradeau, S. Berre, G. Bruno, Conditions for Crystallization of LAS Glass-Ceramics as a Function of Nucleating Agent Amount and Heat Treatment, International Journal of Applied Glass Science 4 [1] 20–30 (2013).

UTILIZACIÓN DE CARBONES VEGETALES MODIFICADOS PARA REMOVER ARSÉNICO DE AGUAS

Amalia Lara Bursztyn Fuentes¹, Daniel Asens², Yamila Grunblatt², Pablo Maximiliano Arnal^{1,3}

¹Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC). Camino Centenario y 506, Manuel B. Gonnet, La Plata, Provincia de Bs. As., Argentina (C.P: B1897ZCA). bursztyn@cetmic.unlp.edu.ar

²Instituto Biológico "Dr. Tomás Perón", Ministerio de Salud de Provincia de Buenos Aires, Av. Antártida Argentina, B1900, La Plata, Argentina.

³Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, La Plata 1900, Argentina.

1. Introducción:

Los carbones vegetales suelen ser sometidos a diferentes tipos de modificaciones para mejorar la capacidad de remoción de diversos contaminantes, entre ellos el arsénico [1]. El objetivo de este trabajo es estudiar comparativamente la capacidad de 6 materiales carbonosos (CV, A, B, C, D y E) de remover As(III) y As(V) de aguas artificialmente contaminadas en sistemas estancos en función de la relación sólido/líquido. Este estudio preliminar permitirá seleccionar los mejores materiales para realizar las pruebas a campo con aguas naturalmente contaminadas.

2. Materiales y métodos:

2.1 Materiales

CV: material de partida, carbón vegetal Kon-Tiki [2].

A: carbón magnético, sintetizado como se presenta en el segundo trabajo.

B: carbón tratado con HNO₃ concentrado durante 3 horas a 80°C.

C: carbón tratado con KOH 20% p/p durante 3 horas a 80°C.

D: carbón tratado térmicamente a 900 °C (rampa = 5°C min⁻¹; meseta = 1 hora).

E: carbón activado físicamente con CO₂ (Tf = 900 °C; rampa = 5 °C min⁻¹; meseta = 1 hora; activación = 15 minutos a 25 ml min⁻¹)

2.2 Caracterización de los materiales

Se realizó microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), porosimetría por intrusión de mercurio e isothermas de sorción de N₂. Previamente, las muestras se secaron en vacío a 200 °C por 2 horas.

2.3 Ensayos de remoción de arsénico

2.3.1 Preparación de las soluciones de arsénico

Se preparó una solución madre concentrada de 1000 ppm de As(III) a partir de As₂O₃ (Mallinckrodt, grado analítico) según la metodología establecida en la norma ASTM D2972 – 15 [3]. Se preparó por dilución la solución de trabajo de 100 ppb. Para los ensayos con As(V), se utilizó un patrón comercial de 1000 ppm de As(V) (Merck, grado analítico) y se diluyó para obtener una solución de 100 ppb.

2.3.2 Preparación de los sistemas estancos

Se pesó una masa fija de los materiales en botellas ámbar y se agregó el volumen correspondiente de solución 100 ppb de AsIII de manera tal de mantener la relación sólido-líquido en 5, 50, 100 y 150 g/L respectivamente. Las botellas se agitaron por 24 horas a temperatura ambiente (25 °C) y luego se filtró el sólido con papel de filtro convencional y se almacenó el sobrenadante para su posterior medición. Este procedimiento se repitió con soluciones de 100 ppb de AsV.

2.3.3 Cuantificación de arsénico

Para la cuantificación de arsénico se realizó un pretratamiento de las muestras. En matraces de 25 ml se colocaron secuencialmente: 0,25 ml de HCl concentrado, se enrasó con la muestra y 0,3 g de cisteína (agente reductor). Luego de 24 horas de reposo se cuantificó utilizando un espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas.

3. Resultados:

Tanto a nivel macroscópico como microscópico, la morfología de los carbones modificados no difiere de la del carbón de partida, manteniéndose intacta la estructura botánica del precursor (Figura 1).

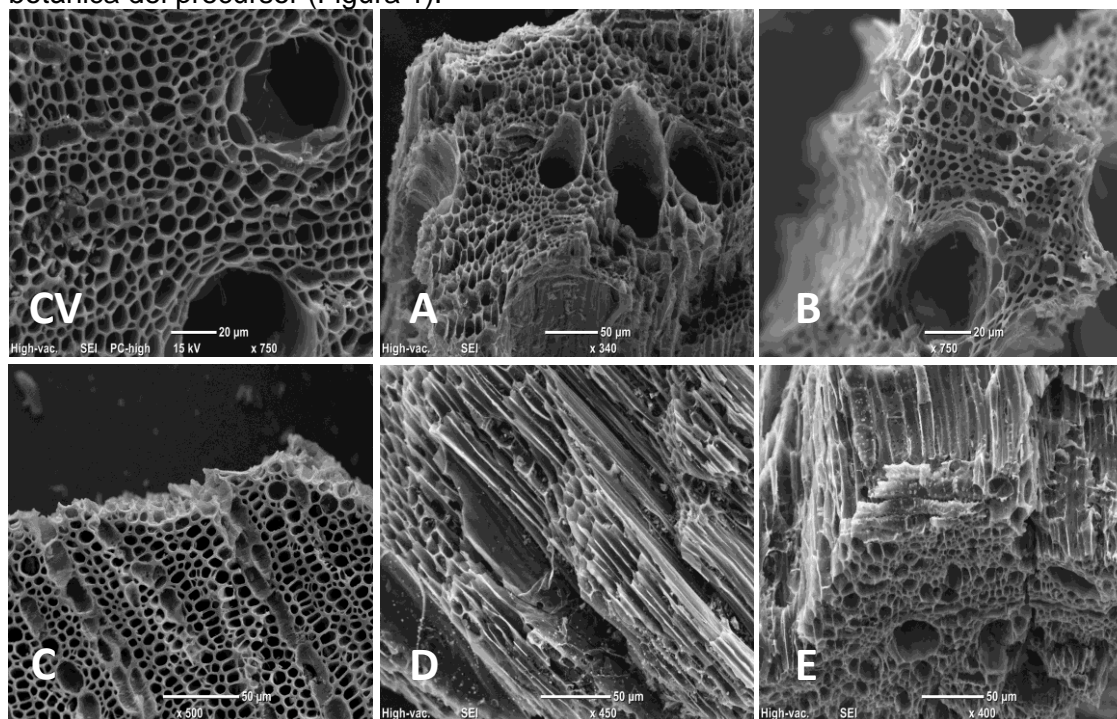


Figura 1. Imágenes de SEM de los materiales modificados. Arriba (de izquierda a derecha): carbón Kon-Tiki (CV), carbón magnético (A), carbón activado con HNO₃ (B). Abajo (de izquierda a derecha): carbón activado con KOH (C), carbón activado a 900°C (D) y carbón activado con CO₂ (E). Escala: 20-50 µm.

Según el DRX, tanto el material de partida (CV) como D y E presentan calcita (Código: 00-047-1743). El material A presenta óxidos de hierro (Códigos: 01-072-0469, 01-075-0033, 00-039-1346) (Figura 2).

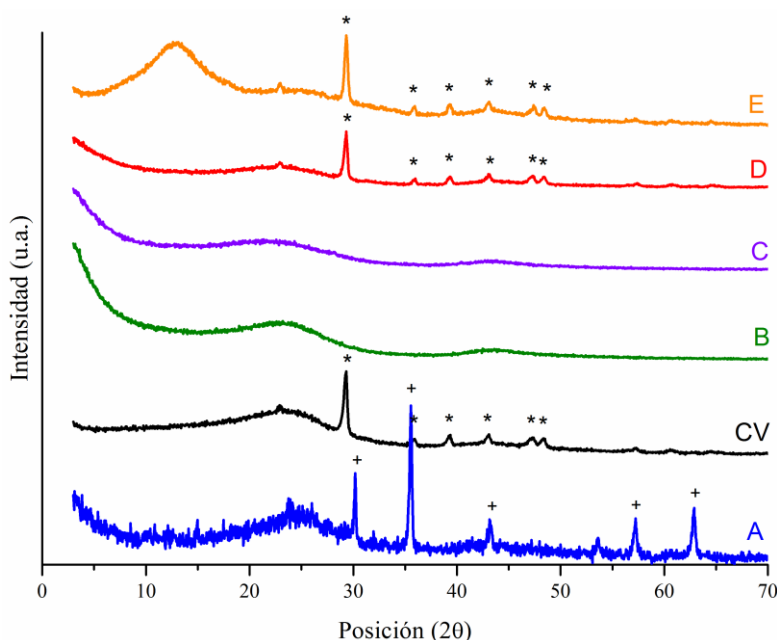


Figura 2. DRX para el material de partida (CV) y los materiales modificados (A: carbón magnético, B: tratamiento ácido, C: tratamiento alcalino, D: tratamiento térmico control y E: activación física con CO_2). Condiciones: equipo Philips PW-3710 con radiación Cu-K α ($\lambda=0,154$ nm) a 35 kV y 40 mA.

Tabla 1. Superficie específica, volumen de microporos (método α -plot) y volumen total de poros obtenido a partir de las isothermas de sorción de N_2 y la porosimetría.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}$)
CV	358	0,08	1,30
A	598	0,11	2,14
B	576	0,15	2,06
C	318	0,06	2,16
D	383	0,08	1,84
E	681	0,15	2,47

Algunos de los materiales modificados permitieron remover AsIII y AsV debajo del nivel guía establecido por la OMS ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$) bajo alguna relación sólido/líquido entre 5g.L^{-1} y 150g.L^{-1} (Figura 3).

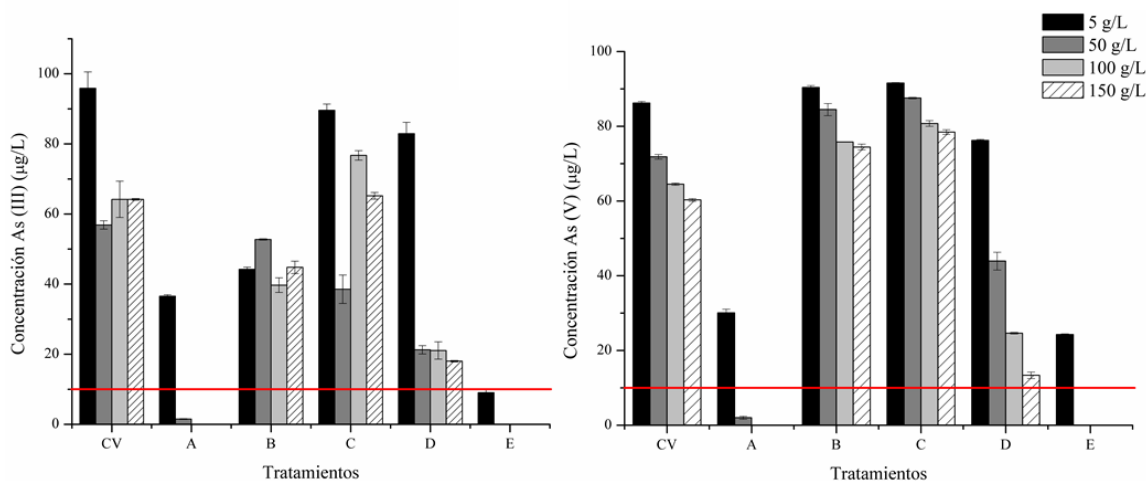


Figura 3. Concentración remanente de As(III) (izq.) y As(V) (der.) para el material de partida (CV) y los 5 materiales modificados luego de 24 horas a diferentes relaciones sólido/líquido (5, 50, 100 y 150 g/L) (A: carbón magnético, B: tratamiento ácido, C: tratamiento alcalino, D: tratamiento térmico control y E: activación física con CO₂). Las barras de error corresponden al desvío estándar (n = 2). La línea roja marca el nivel guía de As total recomendado por la OMS para agua potable (10 µg.L⁻¹).

4. Conclusión:

Es posible remover arsénico por debajo del nivel guía establecido con carbones vegetales modificados en sistemas estancos. Los materiales seleccionados, teniendo en cuenta la capacidad de remoción y la sencillez de su síntesis, serán probados en aguas naturalmente contaminadas.

Referencias:

- [1] T. Sizmur, T. Fresno, G. Akgül, H. Frost, E. Moreno-Jiménez, Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water, *Bioresour. Technol.* 246 (2017) 34–47. doi:10.1016/j.biortech.2017.07.082.
- [2] A.L. Bursztyn Fuentes, P.M. Arnal, REPRODUCIBILIDAD DE LA SÍNTESIS DE CARBÓN VEGETAL CON UN DISPOSITIVO NO CONVENCIONAL DENOMINADO HORNO “KON-TIKI,” *J. Argentine Chem. Soc.* 103 (2016).
- [3] ASTM, Standard Test Methods for Arsenic in Water 1, *Astm.* (2015) 1–12. doi:10.1520/D2972-15.2.

BIOCARBONES DE PIRÓLISIS. PREPARACION, CARACTERIZACIÓN EN EL CONTEXTO DE SU APLICACIÓN INDUSTRIAL

Alejandro Malisani, Rocío García, Abril Battelli, María A. Volpe, Victoria Gutierrez

Grupo de Tecnología Química, Planta Piloto de Ingeniería Química, UNS/CONICET,
Camino Carrindanga km 7

*vgutierrez@plapiqui.edu.ar

Debido a la escalada de la escasez de energía y la contaminación ambiental, el uso de las materias primas renovables es esencial para el desarrollo sostenible de la sociedad [1,2]. La biomasa es un abundante recurso con un gran potencial como materia prima para obtener productos de elevado valor agregado. Particularmente, los procesos que involucran la descomposición termoquímica de la biomasa, como la pirólisis que convierten la biomasa en tres fracciones: un aceite pirolítico, un gas y un residuo de sólido llamado biocarbón [3,4].

El biocarbón se define como un sólido poroso rico en carbono producido por la descomposición térmica de la biomasa en un reactor en ausencia de aire y a temperaturas moderadas (350-700°C) [5]. Estos biocarbones se han empleado como adsorbentes para contaminantes del agua y del aire, para la producción de carbones activados, como enmienda del suelos, como soporte de catalizadores y para aplicaciones energéticas entre otras [8,6,7].

En este trabajo, se estudiaron biocarbones de pirólisis de varias fuentes de biomasa: dos tipos de macroalgas (*Lessonia* y *Macrocystis*) y cascarras de semillas de girasol. Los biocarbones son un sub-producto de la pirólisis, cuyo principal objetivo es obtener alto rendimiento de líquido. Esta contribución analiza qué usos pueden darse a este sub-producto. Los biocarbones fueron caracterizados mediante sortimetría de N₂ (para determinar su área superficial BET), análisis elemental (para determinar su composición), se determinó su capacidad calorífica, como poder calorífico inferior de los biocarbones obtenidos a partir de las diferentes biomásas. En base a las propiedades fisicoquímicas analizadas, se evaluó su aplicación en diferentes campos de interés industrial.

Luego de optimizar los parámetros de reacción, las pirolisis de las diferentes biomásas fueron llevadas a cabo en un reactor de vidrio de flujo descendente a una temperatura de 450 °C, durante un tiempo de 5 minutos empleando un flujo de N₂ de 200 mL/min. Se calcularon los rendimientos a cada fracción (biocarbón, líquido pirolítico y gas), los mismos se muestran en la **Tabla 1**

Tabla 1. Rendimiento porcentual a las fracciones obtenidas por Pirólisis.

Biomasa	Rendimiento % (en peso)		
	líquido	gas	biocarbón
Cáscaras	49	23	28,0
Macrocystis	29,3	25,0	45,7
Lessonia	30,2	25,9	43,9

En la **Tabla 2** se muestran los resultados de la caracterización de los biocarbones obtenida por sortometría, el análisis elemental y poder calorífico inferior (PCI) de los biocarbones.

Tabla 2. Área Superficial, Análisis elemental y Poder calorífico Inferior (PCI) de los biocarbones obtenidos.

Biocarbón	Área (m ² /g)	Análisis Elemental (% en peso)				PCI (Kcal/Kg)
		C	H	N	O*	
Cáscaras (CG)	4,0	76,0	3,1	1,5	19,4	5278,5
Macrocystis (CM)	6,5	27,7	2,1	1,2	69,0	4873,2
Lessonia (CL)	4,1	33,2	2,7	1,7	62,4	4763,8

* Calculado por diferencia

La concentración de C en los materiales es mucho más elevada para el biocarbón proveniente de las cáscaras (CG) que para los que se obtienen a partir de biomasa algal (CM y CL). Se postula que esto se debe a la elevada concentración de cenizas que contienen las algas, que vuelve el material más refractario a la descomposición térmica y que llevan a un sólido con elevada concentración de O [8].

Por otra parte, en cuanto a las áreas específicas superficiales, todas las muestras presentaron valores entre 4 y 6 m²/g aproximadamente. Estos valores son relativamente bajos si se compara con el de otros carbones obtenidos por pirólisis [9], sin embargo no debe dejar de considerarse que las muestras de este trabajo no fueron activadas. El biocarbón de cáscara de girasol CG fue evaluado como adsorbente de guayacol en agua, empleada como molécula modelo de contaminante de compuestos fenólicos. Se determinó que el material carbonoso proveniente de las cáscaras de girasol, CG adsorbe eficientemente 4 mg de guayacol por g de biocarbón.

Esto sugiere fuertemente que el biocarbón CG es apto para ser empleado como material adsorbente de contaminantes fenólicos en agua.

Las capacidades caloríficas de los biocarbones provenientes de las algas son relativamente más pobres que las obtenidas en CG, como es de esperar por su elevado tenor en cenizas y oxígeno. El biocarbón de las cáscaras presenta una elevada capacidad calorífica que lo hace apto para uso energético.

Referencias

¹ Carpenter D, Westover TL, Czernik S, Jablonski W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chem* 2014; 16: 384-406.

² Albers SC, Berklund AM, Graff GD. The rise and fall of innovation in biofuels. *Nat Biotechnol* 2016; 34: 814-L

³ Liu WJ, Jiang H, Yu HQ. Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material. *Chem Rev* 2015; 115: 12251-85.

⁴ Zaines GG, Soratana K, Harden CL, Landis AE, Khanna V. Biofuels via fast pyrolysis of perennial grasses: a life cycle evaluation of energy consumption and greenhouse gas emissions. *Environ Sci Technol* 2015; 49: 10007-18.



⁵ Chen Z, Xiao X, Chen B, Zhu L. Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures. *Environ Sci Technol* 2015; 49: 309-17.

⁶ Shen G, Ashworth DJ, Gan J, Yates SR. Biochar amendment to the soil surface reduces fumigant emissions and enhances soil microorganism recovery. *Environ Sci Technol* 2016; 50: 1182-9

⁷ Wang Y, Zhang Y, Pei L, Ying D, Xu X, Zhao L, Jia J, Cao X. Converting Ni-loaded biochars into supercapacitors: Implication on the reuse of exhausted carbonaceous sorbents. *Sci Rep* 2017; 7: 41523.

⁸ Casoni A, Zunino J, Piccolo M. C, Volpe M. A, " Valorization of *Rhizoclonium* sp. algae via pyrolysis and catalytic pyrolysis". *Bioresource Technology* 216 (2016) 302–307.

⁹ Casoni, A. I.; Hoch, P. M.; Volpe, M. A.; Gutierrez, V. S "Catalytic conversion of furfural from pyrolysis of sunflower seed hulls for producing bio-based furfuryl alcohol". *Journal of Cleaner Production*; 2018; 178 237 – 246.



**FACTIBILIDAD DEL DESARROLLO DE VITROCERÁMICOS DE MUY BAJO
COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA A PARTIR DE UN MINERAL DE LITIO
NACIONAL.**

Marisa A. Sierra, Mariana Constante, Ulises Gilabert.

**UTNFRBA Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Buenos Aires,
Av. Medrano 951, CABA, Argentina, CP: 1179.**

Perezia2004@yahoo.com.ar

Introducción:

Los aluminosilicatos de litio se han usado en la industria del vidrio y la cerámica como fundentes y como cargas de bajo coeficiente de expansión en cerámica blanca[1]. En los tempranos 1960 una patente de Stookey señaló la eficiencia del TiO_2 como agente nucleante y se iniciaron una serie de estudios sobre el sistema $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (LAS) y las aplicaciones de los vitrocerámicos derivados [2].

Los vitrocerámicos de LAS tienen como principal atractivo sus bajos coeficientes de expansión, buena resistencia química y buenas propiedades mecánicas. Las mejores propiedades térmicas se obtienen por la generación de cristales de soluciones sólidas de aluminosilicatos de litio (cuarzo de alta T, keatita (sílice tetragonal, Beta-eucryptita ($LiAlSiO_4$), Beta-espodumeno ($LiAl(SiO_3)_2$)). Se pueden usar en partes de precisión de sistemas ópticos, paneles de cocinas, ventanas de hornos, fuentes para hornos y otros artefactos [3].

La familia de los aluminosilicatos de litio incluye compuestos con la fórmula $LiAlSi_xO_{2x+2}$. Cationes como Mg y Zn pueden sustituir al Li y x puede variar de manera considerable. También el $AlPO_4$ puede reemplazar parcialmente a SiO_2 . Además el Al puede ser sustituido por cationes con número de oxidación +2 o + 3.

La fabricación de un vitrocerámico LAS implica obtener en primer lugar un vidrio de base para luego conformar algún objeto. Sigue un tratamiento térmico que convierte al vidrio en vitrocerámico. Para este tipo de vitrocerámicos se suele incluir TiO_2 y/o ZrO_2 como agentes de nucleación [4].

La producción de un vitrocerámico LAS es relativamente costosa pues son costosas las materias primas de grado analítico requeridas y por la elevada temperatura necesaria para obtener los vidrios de base (> 1600 °C).

Este trabajo se presentan los primeros resultados de un estudio orientado a determinar la factibilidad del desarrollo de vitrocerámicos de muy bajo coeficiente de expansión térmica a partir de espodumeno mineral de origen nacional. Se describe la modificación de la composición del mineral mediante adición de otras materias primas,

su influencia en las propiedades de los vidrios de base y de los vitrocerámicos obtenidos.

Materiales y Métodos

Como materias primas para obtener los vidrios de base por fusión a 1600 °C se utilizó por un lado mineral espodumeno de origen nacional, cuya composición química se determinó mediante fluorescencia de rayos X y espectrometría de absorción atómica y, por el otro, ácido bórico y dióxido de titanio, ambos de grado analítico. Los vidrios se obtuvieron en forma de frita, se sometieron a molienda y tamizado y se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido (CDB) (TA-Q600) y dilatometría mecánica (NETZSCH 402-C). Los vitrocerámicos obtenidos a partir de los vidrios de base se caracterizaron por dilatometría mecánica y difracción de rayos X (Philips X'Pert MPD).

Sobre la base de los resultados del análisis químico del mineral (en porcentajes en masa): SiO₂ (72,14%), Al₂O₃ (20,43%), Li₂O (5,18%), Fe₂O₃ (0,94%), Na₂O (0,94%), K₂O (0,28%), CaO (0,08%), MgO (0,04), TiO₂ (0,01%), se añadió H₃BO₃ como fundente y TiO₂ como agente nucleante para favorecer la obtención de los vitrocerámicos. En consecuencia se obtuvieron dos vidrios sin agregado de otros componentes V-1 y con agregado V-2.

Resultados

De los ensayos de CDB (fig: 1) se determinó que V-2 tiene una menor temperatura de transición vítrea, muy probablemente por efecto del ácido bórico, su cristalización se ve notablemente favorecida por la presencia de TiO₂ tal como muestra la mayor intensidad del pico asociado al proceso de cristalización.

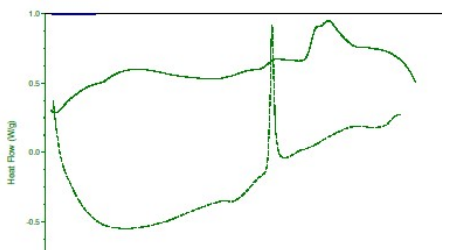


fig: 1 CDB V-2

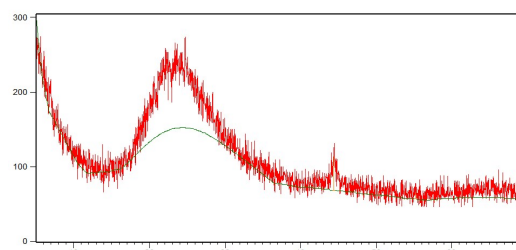


fig: 2 DRX V-2

Varias probetas de V-2 molidas y tamizadas fueron prensadas y sometidas a tratamientos térmicos de acuerdo a la información obtenida por CDB. Luego se determinó el coeficiente de expansión térmica lineal (α) de cada una de ellas por dilatometría y, finalmente fueron nuevamente reducidas a polvo y caracterizadas por DRX.

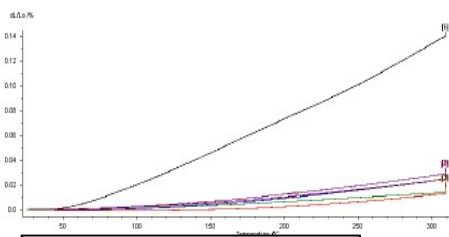


Fig: 3 Dilatometría V-2

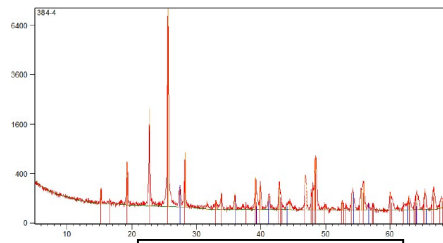


Fig: 4 DRX V-2

Los resultados de dilatometría (fig: 3) muestran la gran disminución de $\alpha_{30-300\text{ }^{\circ}\text{C}}$ como producto de la transformación de las distintas probetas de V-2 en vitrocerámicos. Para V-2 $\alpha_{30-300\text{ }^{\circ}\text{C}}$ es de alrededor de $5 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, para los cuatro vitrocerámicos obtenidos $0,43 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} < \alpha_{30-300\text{ }^{\circ}\text{C}} < 1 \cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Incluso para uno de ellos $\alpha_{30-300\text{ }^{\circ}\text{C}} < \alpha_{30-300\text{ }^{\circ}\text{C}}$ del patrón de vidrio de sílice empleado en los ensayos.

Los ensayos de DRX verifican el carácter no cristalino de V-2 (fig: 2) y al β -espodumeno (fig: 4) como la fase cristalina principal presente en los vitrocerámicos. De esta manera se explica la gran disminución de $\alpha_{30-300\text{ }^{\circ}\text{C}}$ al convertir V-2 en los distintos vitrocerámicos.

Conclusiones:

Los primeros resultados de este estudio resultan alentadores, se han obtenido vitrocerámicos de muy bajo coeficiente de expansión térmica a partir de mineral espodumeno de origen nacional agregando sólo dos componentes en la formulación de los vidrios de base. Los bajos coeficientes de expansión térmica de los vitrocerámicos obtenidos se deben a la generación de cristales de β -espodumeno como consecuencia de los tratamientos térmicos.

Referencias:

1. R. P. Hevia, C. Gil, J. B. Carda, Tratamiento Mineral de Espodumeno en la Industria. Cerámica. Caracterización y aprovechamiento tecnológico, Qualicer 2006 pag.55-60.
2. S.D. Stookey, Method of making ceramics and product thereof, US Patent 2 920 971 (January 12, 1960).
3. ,Low Thermal Expansion Glass Ceramics, H. Bach, Dieter Krause (eds), Springer, (2005), pag. 3.
4. D. Ovono Ovono, P. Pradeau, S. Berre, G. Bruno, Conditions for Crystallization of LAS Glass-Ceramics as a Function of Nucleating Agent Amount and Heat Treatment, International Journal of Applied Glass Science 4 [1] 20–30 (2013).

OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE PRETRATAMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ZEOLITA LTA A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES

Jorge D. Monzón¹, Maximiliano R. Gonzalez¹, María S. Conconi², Andrea M. Pereyra^{1,3}, Elena I. Basaldella^{1*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA) (CONICET-CIC-UNLP), 47 N°257, B1900 AJK, La Plata, Argentina.

² Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámicos, Cno. Centenario y 506 N° 1987, CC 49, M. B. Gonnet, Argentina.

³ Universidad Tecnológica Nacional, 60 y 124, 1900, La Plata, Argentina.

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

Introducción

Los desechos de la industria energética son generados en volúmenes significativos. Se han reportado anualmente 750 millones de toneladas de cenizas volantes [1] y 800000 toneladas de catalizador agotado [2]. Particularmente, la naturaleza aluminosilíceica de estos desechos ha promovido su reutilización como materia prima para la producción de zeolitas.

En este trabajo, se estudiaron las condiciones de pretratamiento, analizando la influencia de la temperatura y tiempo de calcinación de la mezcla alcalina (residuo/Na₂CO₃=1) en la generación de polimorfos reactivos de NaAlSiO₂. El objetivo fue determinar los valores de los pares de variables para los cuales la conversión de los productos intermedios (nefelina y low-carnegeita) fue la más alta. Posteriormente, se realizó la síntesis de los sólidos a partir de los residuos pretratados adecuando la relación de sílice/alúmina en la solución de activación, para obtener altas conversiones en zeolita A.

Experimental

Materiales.

Se utilizaron dos materias primas: las cenizas volantes (CV) de la planta termoeléctrica de San Nicolás y el catalizador FCC agotado (CA) de la refinería YPF, ambos localizados en Buenos Aires.

Pretratamientos y síntesis hidrotermal.

Ambos residuos se calcinaron utilizando 50% p/p de Na₂CO₃ a diferentes temperaturas (800 °C, 830 °C y 850 °C) y tiempos de residencia en la mufla (0h; 0,5h; 1h; 2h; 4h y 12h), Tabla 1.

Cada muestra pretratada se colocó en la mezcla de activación (3,5 g de NaOH, agua desionizada y 2,1 g de NaAlO₂) y se envejeció durante 48 horas. La síntesis se llevó a cabo a 95°C durante 6h.

Tabla 1. Clasificación de las muestras.

Muestras	Residuo	Temperatura (°C)	Tiempo de pretratamiento t (h)
CVA-t	CV	800	t=0; t=0,5; t=1; t=2; t=4; t=12
CVB-t	CV	830	
CVC-t	CV	850	
CAA-t	CA	800	
CAB-t	CA	830	
CAC-t	CA	850	

Caracterización fisicoquímica.

Los sólidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX, Panalytical X'pert 3020). Las fases se cuantificaron por el método de Rietveld. El tamaño de partícula y la morfología se observaron por microscopía electrónica de barrido (SEM, Philips 505).

Resultados y discusión

Para determinar la influencia del contenido de nefelina (N) y low-carnegieita (L) en la conversión en zeolita A, se seleccionaron muestras con la mayor cantidad relativa de cada polimorfo, como materia prima para la síntesis.

Para las CV, se seleccionaron CVA-12h (78% N - 22% L) y CVB-1h (0% N - 100% L). Los sólidos obtenidos tras el envejecimiento de CVA-12h y CVB-1h se denominaron respectivamente ZCVN-0 y ZCVL-0, y sus muestras después de 6h de síntesis hidrotérmica fueron ZCVN-6 y ZCVL-6.

Para el CA, se seleccionaron CAA-4h y CAA-1h que contenían respectivamente 90% N - 10% L, y 62% N - 38% L. Después de 48 h de envejecimiento, las muestras se denominaron ZCAN-0 y ZCAL-0; y después de la síntesis, los productos se denominaron ZCAN-6 y ZCAL-6, respectivamente.

Tabla 2. Fases obtenidas después del envejecimiento y síntesis.

Residuo	Composición inicial del sólido (%)	Muestra	Fase amorfa (%)	Conversión (%)	
				Conversión en zeolita A (%)	Tipo de producto
CV	78% de N, CVA-12h	ZCVN-0	48	-	-
		ZCVN-6	21	74	A + HS
	100% de L, CVB-1h	ZCVL-0	40	-	-
		ZCVL-6	26	68	A + HS
CA	90% de N, CAA-4h	ZCAN-0	26	-	-
		ZCAN-6	5	79	A + HS
	38% de L, CAA-1h	ZCAL-0	32	-	-
		ZCAL-6	19	62	A + HS

Para ambos residuos, elevadas cantidades de N condujeron a mayores conversiones en zeolita A, Tabla 2. El enriquecimiento de la solución de síntesis con aluminosilicatos activos de la disolución de N durante el envejecimiento podría ser la causa de mayores conversiones en zeolita A.

Se observó una reducción de la fase amorfa a las 6h en todas las muestras. Esta disolución también podría contribuir a mejorar las conversiones. Se observó hidroxisodalita (HS, pdf 42-0216), en aproximadamente 6% (ZCVN y ZCVL) y 2% (ZCVN).

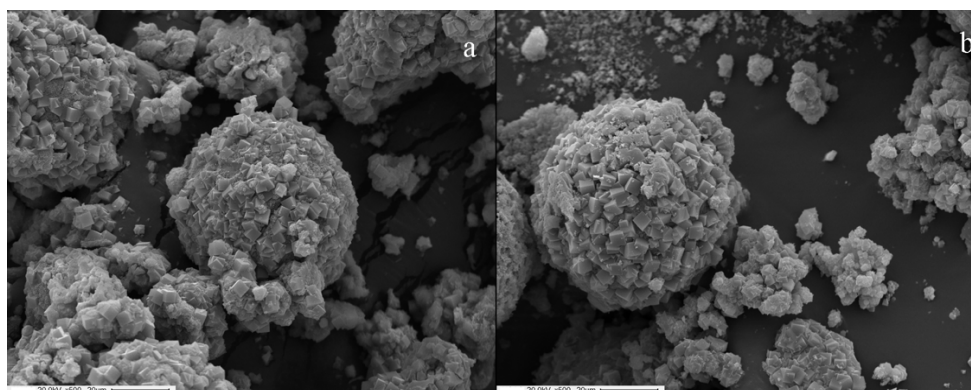


Figura 1. Micrografía de los productos obtenidos luego de la síntesis, a) ZCVN-6, (X500). b) ZCAN-6, (X500).

Después de la síntesis, se detectó el crecimiento de cristales cúbicos de 2 a 3 μm de arista en la superficie de las partículas de CV (ZCVN-6, Fig. 1a) y de 3-4 μm en CA (ZCAN-6, Fig. 1b). El crecimiento tuvo lugar en la superficie de las partículas redondeadas. También se observó una pequeña fracción de hidroxisodalita en el producto obtenido después de la síntesis.

Conclusiones

La síntesis de zeolita A a partir de residuos ricos en aluminosilicatos se llevó a cabo aplicando una adecuada activación alcalina. Este estudio evidenció que la fase nefelina era más soluble que la low-carnegieita y produjo un enriquecimiento en compuestos de aluminosilicato en la solución de activación. Por el contrario, la low-carnegieita permaneció en las partículas sólidas después de los pretratamientos y su estructura se reordenó a lo largo de la reacción para dar lugar a la estructura cúbica correspondiente a zeolita A. La adecuada composición del batch de síntesis permitió obtener altos valores de conversión en zeolita A.

Referencias

- [1] Z.T. Yao, X.S. Ji, P.K. Sarker, J.H. Tang, L.Q. Ge, M.S. Xia and Y.Q. Xi, *Earth-Science Rev.*, vol. 141, pp. 105–121, 2015.
- [2] F. Ferella, V. Innocenzi, and F. Maggiore, *Resources, Conserv. Recycl.*, vol. 108, pp. 10–20, 2016.

ENCAPSULACIÓN Y LIBERACIÓN CONTROLADA DE ISOTIAZOLINONAS EN ZEOLITA NaY

Lucas Mardones¹, Soledad Legnoverde¹, Elena Basaldella¹

¹ 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, Argentina.

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

Introducción

Las isotiazolinonas son biocidas de acción rápida muy efectivos para la inhibición del crecimiento microbiano (bacterias, hongos y levaduras), además de ser capaces de controlar el desarrollo de biopelículas. Estos biocidas se utilizan con frecuencia en la industria del revestimiento [1]. La formulación comercial más utilizada de isotiazolinonas para brindar protección en la elaboración de pinturas de base acuosa tipo látex, es una solución acuosa al 1.5% en peso de 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CMIT) y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT) en una relación de peso CMIT/MIT = 3 [2]. La mezcla CMIT/MIT puede producir irritación de la piel y alergias [3], y podría presentar riesgos medioambientales [1], debido a esto su uso ha sido restringido por la legislación de la UE a concentraciones limitadas dependiendo del tipo de producto a preservar [4].

Estudios recientes sobre encapsulaciones de biocidas en materiales inorgánicos nanoporosos y su uso en la formulación de recubrimientos, indican que este procedimiento podría ser adecuado para obtener una protección a largo plazo de los componentes de las pinturas susceptibles al ataque microbiológico evitando la incorporación de altas concentraciones iniciales de biocida [5; 6].

Materiales y métodos

La síntesis hidrotérmica de Zeolita NaY se llevó a cabo en un recipiente de polipropileno cerrado, a 100 °C, sin agitación. Las materias primas utilizadas fueron NaOH (CarloErba, reactivo analítico), aluminato de sodio comercial (36.5% p/p Al₂O₃, 29.6% p/p Na₂O, 33.9% p/p H₂O), silicato de sodio (9.2% Na₂O, 26.8% SiO₂, 64% H₂O) y agua destilada. La síntesis de la zeolita fue llevada a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Robson [7]. La composición molar de la mezcla fue Na₅₆[Al₅₆Si₁₃₆O₃₈₄]: 250 H₂O. El producto se caracterizó por difracción de rayos X en un equipo Philips PW 1732/10 utilizando radiación CuK α , a una velocidad de 2°/min. El tamaño y morfología de las partículas se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), por medio de un microscopio Philips 505, utilizando muestras recubiertas con una capa delgada de Au.

Dos métodos de incorporación del biocida al sólido fueron utilizados:

1. Adsorción por equilibrio en solución: Se sumergió 1 g de la muestra en 100 ml de solución (200 mg de biocida/ml de agua) a temperatura ambiente con agitación hasta alcanzar el equilibrio. El sólido obtenido fue denominado Zeo/Bio.
2. Impregnación por mojado total: Sobre 1 g de sólido esparcido homogéneamente en una cápsula de Petri, se colocó gota a gota el biocida comercial, repitiendo esta acción hasta el mojado total del sólido. El sólido obtenido fue denominado Zeo/Impreg.

Las medidas de liberación se llevaron a cabo sumergiendo 0.2 mg de cada sólido con el biocida encapsulado en 100 ml de agua destilada, a 25 °C con agitación.

En todos los casos, la concentración del biocida en la solución se determinó mediante espectroscopia UV-visible a 274nm.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra el difractograma de la zeolita sintetizada, donde se distinguen los picos de difracción correspondientes a la zeolita NaY reportados en la literatura [8].

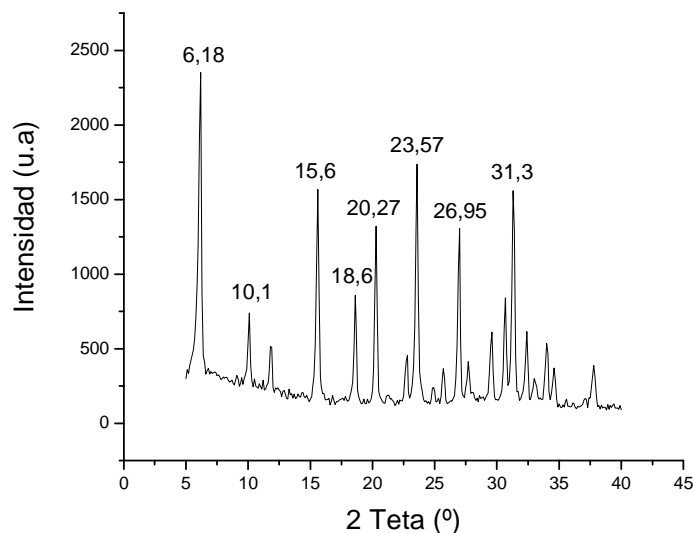


Figura 1: Difracción de rayos X de la zeolita NaY sintetizada.

La Figura 2 muestra una imagen SEM de la zeolita, donde se puede observar la morfología y tamaño típico de este material, que consiste en partículas de aproximadamente 0.3 a 0.5 μm de lado [9].

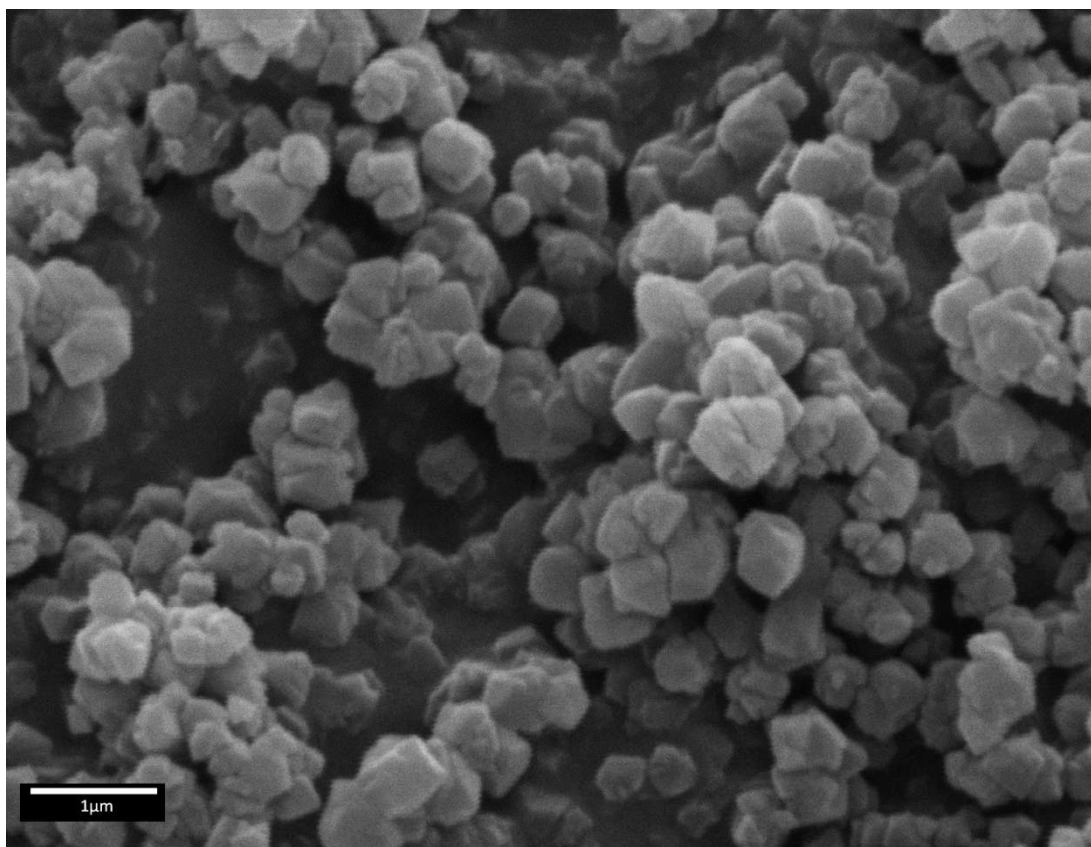


Figura 2: Micrografía SEM de zeolita NaY (aumento x 10.000).

A través del método de adsorción por equilibrio se obtuvo que la cantidad adsorbida fue 5557 mg de biocida/g de zeolita. Con el método por impregnación por mojado total la cantidad fue 1900 mg de biocida/g de zeolita. Es posible que el mojado total se logre antes que los poros del material sean llenados en su totalidad, esto justificaría la menor cantidad de biocida encapsulado por este método.

La Figura 3 muestra los perfiles de liberación del biocida contenido en las muestras Zeo/Bio y Zeo/Impreg a lo largo de un período de 15 días. Ambas curvas poseen dos etapas bien definidas: la primera, donde la velocidad de liberación es rápida y la segunda etapa donde la liberación se hace más lenta. La muestra Zeo/Bio tuvo un porcentaje de liberación del 8% mientras que la muestra Zeo/Impreg el porcentaje de liberación fue del 51%. Por el método de impregnación el biocida queda débilmente adsorbido al sólido, esto explica la mayor cantidad de biocida liberado por la muestra Zeo/Impreg en comparación a la muestra Zeo/Bio.

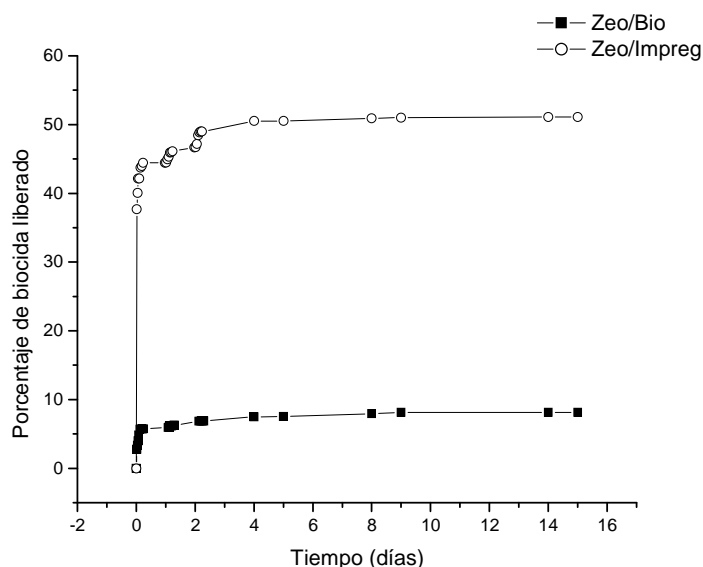


Figura 3: Perfiles de liberación del biocida desde Zeo/Bio y Zeo/Impreg.

Conclusiones

Los resultados mostraron que la incorporación de CMIT/MIT en una zeolita NaY fue efectiva y podría ser ventajosa debido a que permitiría mantener una liberación continua, preservando su actividad biocida y prolongando la protección de la pintura en estado líquido,

Referencias

- [1]. A. Rafoth, S. Gabriel, F. Sacher, H. Brauch, *J. Chromatogr. A* 1164 (2007) 74–81.
- [2]. N. Hunziker, *Dermatology* 184 (1992) 85-86.
- [3]. E. Garcia-Hidalgo, D. Schneider, N. von Goetz, C. Delmaar, M. Siegrist, K. Hungerbühler, *Environ. Int.* 118 (2018) 245–256.
- [4]. Cosmetics: Regulation (EC) No. 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products (recast), *Off. J. Eur. Union* L342 (2009) 59.
- [5]. C. Dresler, M. Saladino, C. Demirbag, E. Caponetti, D. Martino, R. Alduina, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 125 (2017) 150-156.
- [6]. L. Mardones, M. Legnoverde, A. Pereyra, E. Basaldella, *Prog. Org. Coat.* 119 (2018) 155–163.
- [7]. H. Robson, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Elsevier Science, 2001.
- [8]. W.D. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.



[9]. L. Bortolatto, R. Boca Santa, J. Moreira, D. Machado, M. Martins, M. Fiori, N. Kuhnen, H. Riella, *Micropor. Mesopor. Mater.* 248 (2017) 214-221.

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE ASFALTOS MODIFICADOS CON ARCILLAS Y POLIMEROS

Juan Botto Iribarne¹, Luciana Fracassi², Diego Larsen², Romina Ollier³, Vera Alvarez³,
Tamara G. Oberti¹

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Fac. de Ciencias Exactas, UNLP- CONICET, CCT-La Plata, Argentina

² Unidad de Investigación y Desarrollo en Ingeniería Civil (UIDIC), Departamento de Construcciones- Fac. de Ingeniería - UNLP, La Plata, Argentina

³Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP) - Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata –CONICET, Mar del Plata, Argentina
E-mail toberti@inifta.unlp.edu.ar

Introducción:

Dado los cambios sufridos por el asfalto empleado en la construcción de pavimentos a lo largo de su vida útil (envejecimiento, fisuras, ahuellamiento, grietas, etc) han surgido diferentes alternativas para mejorar sus prestaciones. Una de ellas es la modificación de asfaltos con polímeros (polymer modified asphalt (PMA)). Si bien los PMA poseen características superadoras tales como mayor resistencia al envejecimiento, mayor elasticidad, mayor adherencia, entre otras, con respecto al asfalto convencional, su costo y compatibilidad de los componentes constituyen una desventaja de los mismos [1]. Es por ello que en el presente trabajo se propone la modificación del asfalto base con copolímeros sintetizados a partir de insumos nacionales, en conjunto con el empleo de arcillas también como recurso de nuestro país. De esta manera al utilizar insumos nacionales se reducen los costos de los asfaltos modificados ya que los empleados actualmente incorporan polímeros importados que encarecen el costo del producto final. Además, la incorporación de arcillas mejorará la compatibilidad del sistema polímero/arcilla/asfalto, lo cual permitirá mejorar la performance de la mezcla final obtenida. En el presente trabajo se sintetizó un copolímero mediante polimerización radicalaria convencional empleando tolueno como solvente, fumarato de dioctilo (DOF), benzoato de vinilo (VBz) como monómeros y AIBN como iniciador. Las condiciones de reacción fueron: fracción molar en la mezcla de reacción de DOF = $f_{\text{DOF}} = 0.2$, AIBN = 40 mM, T = 60 °C, t = 4 horas. El copolímero fue aislado, purificado y caracterizado por cromatografía de exclusión molecular (SEC). Posteriormente se modificó asfalto base (BA) con un 5% del polímero obtenido empleando un mezclador a 175 °C durante 3hs utilizando una metodología similar a la publicada previamente [2]. Se continuó con el agregado de arcillas en una relación 100/25 (polímero/arcilla) con el fin de estudiar el efecto de la incorporación y modificación de la misma sobre las propiedades fisicoquímicas de las mezclas obtenidas siguiendo la técnica publicada por Golestani y colaboradores [3]. Tanto el asfalto base como los asfaltos modificados obtenidos se caracterizaron mediante técnicas estandarizadas tales como: ensayo de penetración (ASTM D5), punto de ablandamiento (ASTM D36), viscosidad (ASTM D4402) y recuperación elástica torsional (IRAM6830). La compatibilización de las muestras se analizó mediante microscopía de fluorescencia.

Resultados:

La conversión de reacción del copolímero sintetizado, luego de ser aislado y purificado fue del 58 %, y el peso molecular promedio en peso obtenido por SEC fue de $M_w = 400000$ g/mol, con una polidispersidad de $IP = 8$.

Las arcillas utilizadas fueron bentonita natural, llamada “b” (arcilla sin modificar) y una órgano-bentonita (modificada con cloruro de benzalconio), denominada “a”. Las mezclas asfalto base (AB) / polímero (p) / arcilla (a ó b) fueron caracterizadas mediante diferentes ensayos estandarizados y los resultados obtenidos se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 1: Propiedades físicas del asfalto base y de los asfaltos modificados.

Muestra	Penetración (dmm)	Punto de Ablandamiento (°C)	Viscosidad 135 °C (Pa.s)	Recuperación elástica (%)
AB	96	40.4	0.511	-
ABp	71	50.0	0.576	10
ABpa	65	50.0	0.653	4
ABpb	57	51.9	0.822	6

Se observa un cambio en el comportamiento reológico del asfalto base al incorporar polímero, evidenciado por el aumento de su viscosidad, esto es consecuencia del hinchamiento e interacción del polímero con ciertos componentes del asfalto, lo que determina su compatibilidad y estabilidad.

El agregado de arcilla al asfalto modificado (ABp) disminuye la penetración, aumenta el punto de ablandamiento y disminuye la recuperación elástica debido a la rigidez que estas imprimen a los asfaltos [3,4]. El aumento observado en la viscosidad de los asfaltos modificados con la incorporación de arcilla sugiere una mejora de los mismos con la posibilidad de minimizar el problema del ahuellamiento, debido a que a altas temperaturas las moléculas presentarán mayor dificultad al movimiento, como ha sido observado por otros autores [4].

La compatibilización de las muestras se analizó mediante microscopia de fluorescencia. A modo representativo se muestran las imágenes para la muestra ABpb donde se observa la distribución del polímero (manchas brillantes) en la fase continua de asfalto (fondo oscuro) a distintos tiempos de mezclado Figura 1.

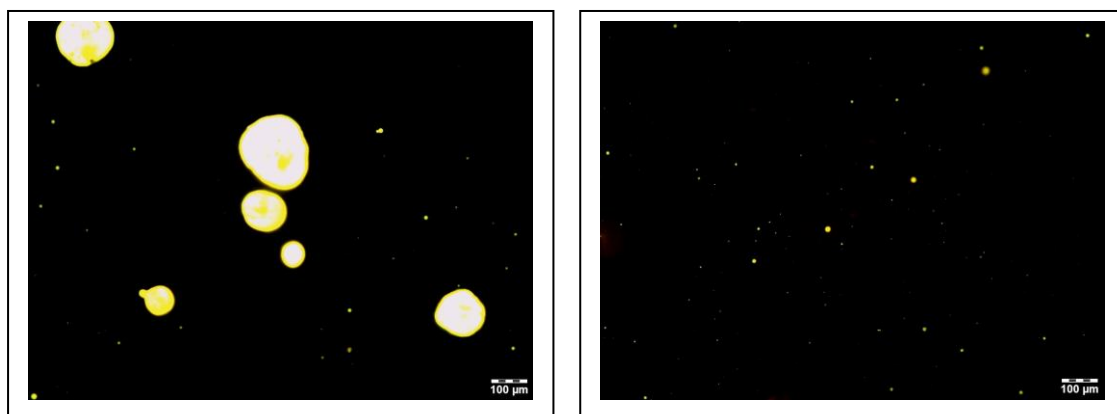


Figura 1: Izquierda: tiempo de mezclado 5 minutos; Derecha: tiempo de mezclado 180 minutos. Mezcla: ABpb. Aumento 10X.

La Figura 1 (izquierda) presenta gotas heterogéneas de polímero (fase dispersa, zona brillante) incorporado luego de 5 minutos a una fase continua de asfalto (zona oscura). A la derecha, se observa que la fase dispersa se hace más uniforme, reduciéndose el



tamaño de las gotas de polímero luego de 180 minutos, mostrando una mayor miscibilidad polímero-asfalto al aumentar el tiempo de mezclado.

Conclusiones:

El agregado de arcillas permite obtener mezclas más rígidas a altas temperaturas, lo cual conducirá a reducir el ahuellamiento de los asfaltos en servicio.

El análisis por microscopía de fluorescencia permitió concluir que luego de 3 horas de mezclado de los componentes se logran muestras compatibilizadas.

Referencias

[1] S. Zapién-Castillo, J.L. Rivera-Armenta, M.Y. Chávez-Cinco, B.A. Salazar-Cruz, A.M. Mendoza-Martínez. *Construction and Building Materials* 106 (2016) 349–356

[2] TG. Oberti, D. Larsen, MS. Cortizo. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. DOI <https://doi.org/10.1080/03602559.2018.1471722> publicado on line/May 2018.

[3] B Golestani, BH.Nama, F. Moghadas Nejad, S. Fallah. *Construction and Building Materials* 91 (2015) 32–38

[4] J.Jin, Y.Tan, R.Liuc, F.Lin, Y.Wu, G.Qian, H.Wei, J.Zheng. *Powder Technology* 329 (2018) 107–114

SOJA: ALTERNATIVA SOSTENIBLE PARA EL DESARROLLO DE DIFERENTES CLASES DE ADHESIVOS

E.S. NICOLAQ, M.C. CHALAPUD, J.F. MARTUCCI, E.M.CIANNAMEA, P.M. STEFANI, R.A. RUSECKAITE*

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, JB.Justo 4302, Mar del Plata (7600), Argentina. * e-mail: roxana@fi.mdp.edu.ar

1. Introducción

El desarrollo de adhesivos a partir de fuentes renovables capaces de reemplazar una fracción de los adhesivos comerciales derivados del petróleo ha sido de considerable interés durante las últimas décadas. En particular la soja, a través de sus proteínas o aceite, resulta una excelente alternativa para el desarrollo de adhesivos biogénicos como sustituto de resinas sintéticas en aplicaciones específicas. El objetivo del presente trabajo es describir los desarrollos actuales llevados a cabo por nuestro grupo sobre adhesivos basados en proteína de soja con potencial aplicación en aglomerados y contrachapados de madera; adhesivos sensibles a la presión y adhesivos termofusibles.

2. Materiales

Concentrado (SPC) y aislado (SPI) de proteína de soja, carvacrol (CRV) y laurilsulfato de sodio (SDS), cáscara de arroz (RH), maderas de eucalipto (*Eucalyptus Grandis*) y pino (*Pinus Taeda Elliotti*) provistas por Forestadora Tapebicua. Aceite de soja epoxidado (ESO, Unipox). Ácido sebácico (SA), policaprolactona (PCL). Aceite de ricino (AR, Castoroil). Resina de pino (RP).

3. Resultados y discusión

3.1. Adhesivos para aglomerados y contrachapados

En trabajos previos se desarrollaron aglomerados basados en SPC modificado y RH con propiedades competitivas a los basados en madera forestada y adhesivos sintéticos [1]. El mayor inconveniente de estos ecoaglomerados es su baja resistencia a la humedad que puede inducir el ataque microbiano durante su almacenamiento y/o su vida en servicio. Con el objetivo de retrasar o inhibir el ataque, particularmente de hongos medioambientales, se incluyó CRV (0,5 %v/v) y SDS (0,25 %p/v) a la formulación del adhesivo basado en SPC (500 rpm, 20°C, 2h). La concentración de CRV se determinó a partir de la concentración mínima inhibitoria frente a *Aspergillus terreus*. Los adhesivos activos (AA) en forma de suspensión se almacenaron en heladera (4°C) y redispersaron antes de su estudio o aplicación en aglomerados, mientras que los utilizados en contrachapados se liofilizaron y redispersaron en agua destilada en relaciones 1:6 y 1:7.

Se evaluó la estabilidad microbiológica del AA frente a levaduras y mohos durante 10 días en agar Sabouraud a 35°C, además de las características organolépticas durante 30 días. Luego de 30 días el AA fue microbiológicamente más estable que el control, que exhibió cambios organolépticos provenientes del ataque microbiano.

Los AA fueron incorporados en aglomerados de RH de acuerdo a trabajos previos [1]. El desempeño de los aglomerados en el tiempo (30 días) fue evaluado mediante la medición de propiedades mecánicas a la flexión (MOR y MOE) y fuerza de adhesión interna (IB) (ASTM D1037-93). No se encontraron cambios significativos en el MOE y MOR durante el tiempo de ensayo, obteniéndose valores dentro de los establecidos para tableros de media densidad de uso interior (ANSI A208.1-2009).

Se conformaron contrachapados con 3 chapas previamente lijadas (9 Rz) de maderas de eucalipto y pino. El AA redispersado se aplicó en cada una de las caras del contrachapado ($2,5 \text{ mg/cm}^2$, base seca) y los contrachapados prensados ($140 \text{ }^\circ\text{C}$, $1,5 \text{ MPa}$, 10 min). El porcentaje de fallo por madera fue evaluado de acuerdo a la norma UNE EN314-1. Se observó una excelente adhesión al utilizar una relación de adhesivo de 1:6 en madera de eucalipto (100% de falla) y 1:7 en madera de pino (fallo inferior al 50%). Dichas diferencias pueden ser atribuidas a diferentes interacciones entre el adhesivo y el sustrato y se encuentran bajo estudio.

3.2. Adhesivos termofusibles

Se prepararon mezclas de PCL y SPI (0-50% p/p PCL), AR (0-50% p/p mezcla) y RO (10-40% p/p mezcla) a 140°C , 15 min . Las mezclas se caracterizaron por calorimetría de barrido diferencial (DSC), espectros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) y mediciones reológicas (ciclos $120\text{-}0\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, 1 Hz). Se realizaron ensayos de *lap-shear* (ASTM 1002) utilizando *fibrofácil* como sustrato. La incorporación de AR disminuyó la temperatura de fusión y viscosidad debido a la plastificación del sistema, pero un efecto perjudicial sobre la resistencia del adhesivo. Por el contrario, esta propiedad no se modificó al variar el contenido de SPI. La inclusión de RP indujo un efecto favorable sobre la resistencia del adhesivo que aumentó hasta un 98% para PCL y un 57% para mezclas con 50% de SPI.

3.3. Adhesivos sensibles a la presión

Se obtuvieron mezclas de ESO y SA (140°C , 15 min) [2]. Las mezclas se curaron a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ durante diferentes tiempos entre $45\text{-}85 \text{ min}$, considerando el tiempo de gelación ($t_{\text{gel}}=55.9 \text{ min}$). Los adhesivos se caracterizaron mediante FTIR. Se realizaron barridos de frecuencia en un reómetro a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($0.1\text{-}100 \text{ Hz}$, 0.1%). El contenido de gel (Gel) de las muestras de ESO-SA curadas se determinó mediante extracción en tolueno seco. Los estudios reológicos revelaron que el módulo de almacenamiento (G') y pérdida (G'') determinado en condiciones isotérmicas aumentó con la frecuencia, pero cumpliendo con el criterio de Dahlquist ($<10^5 \text{ Pa}$). Las muestras curadas 65 min (Gel 63%), dieron lugar a geles pegajosos y cohesivos ($G'=G''$, 1 Hz), mientras que tiempos de 75 min (Gel 66%) resultaron en geles con mayor cohesión pero poca adherencia ($G'=G''$, 10 Hz), lo que sugiere buenos rendimientos como PSAs permanentes y removible, respectivamente.

4. Conclusiones

Se evaluaron adhesivos sostenibles basados en soja para diferentes aplicaciones. Los AA presentaron una buena estabilidad mecánica, microbiológica y organoléptica y mostraron adecuadas propiedades para la producción de aglomerados y contrachapados de madera. La utilización de proteína de soja en formulaciones de HMAs permitió obtener adhesivos con un alto porcentaje de biomasa (hasta 50%) y buenas propiedades para ser utilizados en sustratos lignocelulósicos.

En cuanto a los PSA, se obtuvieron formulaciones completamente biobasadas mediante procedimientos ambientalmente sostenibles, con propiedades viscoelásticas que pueden ajustarse para obtener el balance adecuado de adhesividad y cohesión de acuerdo a la aplicación buscada.



5. Referencias

- [1] Ciannamea E., Stefani P., Ruseckaite R. (2010), *Bioresource Technology*, 101, 818-825.
- [2] Ciannamea E., Ruseckaite R. (2018), *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 95, 525-532.

HIDROGELES DE COLÁGENO PARA LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE DEXAMETASONA FOSFATO

Juan Manuel Galdopórpora; Angelina Ibar; Marina Morcillo; María Victoria Tuttolomondo; Martín Federico Desimone

En los últimos años, la investigación de materiales y dispositivos para la administración de fármacos se centra en prevención de los efectos secundarios y la reducción de los intervalos de dosificación. Particularmente, el desarrollo de nuevos sistemas de administración tópica para mucosas de agentes antiinflamatorios tiene un desarrollo creciente, ya que previene efectos secundarios, es de fácil administración y se logra una concentración adecuada del fármaco en el tejido mucoso. Por ello, el empleo de biomateriales biocompatibles como colágeno son perfectos candidatos para soporte de agentes terapéuticos.

En el presente trabajo, presentamos la síntesis de un biomaterial y logramos la liberación controlada de dexametasona fosfato a partir del mismo.

Para caracterizar el material, primero se ve en una imagen de microscopía electrónica de barrido se ve la estricción típica del colágeno por la construcción de la red de fibrillas. Los perfiles de calorimetría diferencial de barrido muestran el pico exotérmico a 56°C que corresponde a la degradación del colágeno. Para evaluar la resistencia mecánica del hidrogel se hizo el estudio de sus propiedades reológicas, de esta manera vemos que no hay un cambio significativo en el módulo elástico y módulo plástico, lo que nos habla que no hay interferencia del agente terapéutico en la gelificación del hidrogel. El espectro de FTIR fue estudiado, El hidrogel presenta las señales típicas de los hidrogeles de colágeno como la amida A ($3400-3440\text{ cm}^{-1}$), amida I (correspondiente a la tensión del carbonilo a 1656 cm^{-1}), la amida II (correspondiente a la tensión del N-H a 1592 cm^{-1}) y la amida III a (correspondiente a la tensión del C-N a 1145 cm^{-1}). A modo de identificar la interacción entre el polímero y la droga, se ve que la señal del tijereteo del NH₂ desaparece por la interacción electrostática del fosfato (de la dexametasona fosfato) y los grupos amino de las cadenas de colágeno.

Luego, se realizó el ensayo de liberación en PBS a 38°C pero sólo se logró la liberación del 60% de la dexametasona fosfato inicial en 24 horas. Luego, este mismo ensayo se hizo en presencia de colagenasa y se obtuvo la liberación del 100% a 72 horas con una cinética de tipo bifásica. Esto se debe a que parte de la dexametasona fosfato se encuentra confinada en microdominios del polímero. En simultáneo, se evaluó el peso de los hidrogeles en el tratamiento con colagenasa, viéndose una disminución del peso de los hidrogeles del 50% a 24 horas y del 100% a 48 horas.

La viabilidad celular fue evaluada en células MDBK y en osteoblastos a 48 horas. Se vió un crecimiento del 95% para MDBK y del 120% para osteoblastos con respecto al control_[M1].



En resumen, se logró sintetizar un material novedoso para ingeniería tejidos. Mediante la liberación controlada de dexametasona fosfato, se puede tener en concomitancia el efecto antiinflamatorio de la dexametasona fosfato y la actividad regeneradora de tejidos.

Referencias

- Kikkinides, E. S., Charalambopoulou, G. C., Stubos, A. K., Kanellopoulos, N. K., Varelas, C. G., & Steiner, C. A. (1998). A two-phase model for controlled drug release from biphasic polymer hydrogels. *Journal of controlled release*, 51(2-3), 313-325.
- Tuttolomondo, M. V., Galdopórpora, J. M., Trichet, L., Voisin, H., Coradin, T., & Desimone, M. F. (2015). Dye–collagen interactions. Mechanism, kinetic and thermodynamic analysis. *RSC Advances*, 5(71), 57395-57405.

**REMOCIÓN DE UN CONTAMINANTE EMERGENTE EN SOLUCION ACUOSA
MEDIANTE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE ASERRIN DE
UNA ESPECIE ARBOREA INVASORA**

G.V.Nunell¹, E. Gomez-Delgado¹, P.R. Bonelli¹, A.L. Cukierman^{1,2*}

¹Instituto de Tecnología de Alimentos y Procesos Químicos ITAPROQ CONICET.
Depto. de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de
Buenos Aires, Int. Güiraldes 2620, Ciudad Universitaria. (C1428BGA)
Buenos Aires, Argentina.

² Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Depto. de
Tecnología Farmacéutica, Cátedra de Tecnología Farmacéutica II. Junín 956.
(C1113AAD) Buenos Aires, Argentina.

* Tel. 54-11-4576-3383; fax: 54-11-4576-3366. *E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, existe una preocupación creciente por la presencia de productos farmacéuticos en el agua. En particular, debido a su consumo masivo, el diclofenac sódico (DS), antiinflamatorio no esteroide, ha sido incluido en una lista de vigilancia de sustancias prioritarias en el agua potable. Los tratamientos de aguas residuales empleando métodos convencionales no son completamente satisfactorios en la remoción de DS, detectándose incluso luego de aplicar tratamientos terciarios [1]. Entre éstos, la adsorción con carbón activado (CA) es de difundida aplicación. La efectividad de los CAs depende de sus características, que resultan del proceso de activación, de las variables de proceso y de la naturaleza del precursor utilizado para su obtención. En este contexto, se estudió la capacidad de adsorción de DS empleando, comparativamente, CAs desarrollados mediante calentamiento convencional y por microondas a partir de aserrín de una especie arbórea invasiva (*Parkinsonia aculeata*), muy difundida en nuestro país y a nivel mundial. Además, se examinó el efecto de aplicar un postratamiento térmico al CA con menor capacidad de remoción y se relacionó el comportamiento adsorptivo de los CAs con sus principales características.

Materiales y métodos:

La obtención de los CAs se realizó según nuestro estudio previo [2]. El aserrín, acondicionado y con tamaño promedio de partícula de 750 μm , se impregnó con solución de ácido fosfórico (50 %p/p), en relación ácido/precursor de 2:1, durante 2 h a 110°C. Luego, se sometió a calentamiento convencional a 450°C durante 30 min. Para el calentamiento por microondas, se aplicó una potencia de 850W y tiempo de radiación de 5 min. Los CAs resultantes se lavaron, secaron y se identificaron como PA-C y PA-MW, respectivamente. Además, se efectuó un postratamiento térmico al PA-C, a 800 °C por 1h bajo flujo de N₂ (500 mL/min), identificando esta muestra como PA-CT.

El contenido total e individual de grupos funcionales oxigenados ácidos y básicos presentes en la superficie de los CAs se determinó utilizando un procedimiento modificado basado en el método de Boehm. La caracterización textural de los CAs se realizó determinando las isotermas de adsorción/desorción de N₂ (-196 °C). El volumen total de poros (V_T) se estimó a partir de la cantidad de N₂ adsorbido a la presión relativa más alta ($P/P_0=0.99$). Se aplicaron los modelos de BET y Dubinin-Radushkevich para evaluar el área específica (S_{BET}) y el volumen de microporos (V_μ),

respectivamente. Se calculó el radio medio de poro como $W=2V_T/S_{BET}$ y el volumen de mesoporos (V_m) por diferencia [2].

Se realizaron ensayos batch bajo condiciones experimentales preestablecidas a fin de examinar los niveles de remoción de DS de los CAs. Para aquellos de mejor performance, se determinaron las isotermas de adsorción de DS utilizando soluciones acuosas de concentración entre 0.4 y 2.9 mmol L⁻¹, dosis de 0.05 g de adsorbente en 50 mL de solución, pH=7 y 25°C. La concentración remanente en solución se determinó por espectrofotometría UV-vis a 275 nm, previa filtración.

Resultados y discusión:

Los rendimientos globales alcanzados resultaron similares al aplicar calentamiento convencional (47%) o por microondas (41%). En la Figura 1, se ilustran las isotermas de adsorción de N₂ (-196°C) determinadas para los CAs y sus características texturales se detallan en la Tabla 1. Los volúmenes de N₂ adsorbidos son mayores para PA-MW en todo el rango de presiones relativas. La forma de las isotermas indica características intermedias entre las de tipo I y II, según clasificación IUPAC, sugiriendo la presencia de microporos y mesoporos en las matrices porosas que conforman los CAs.

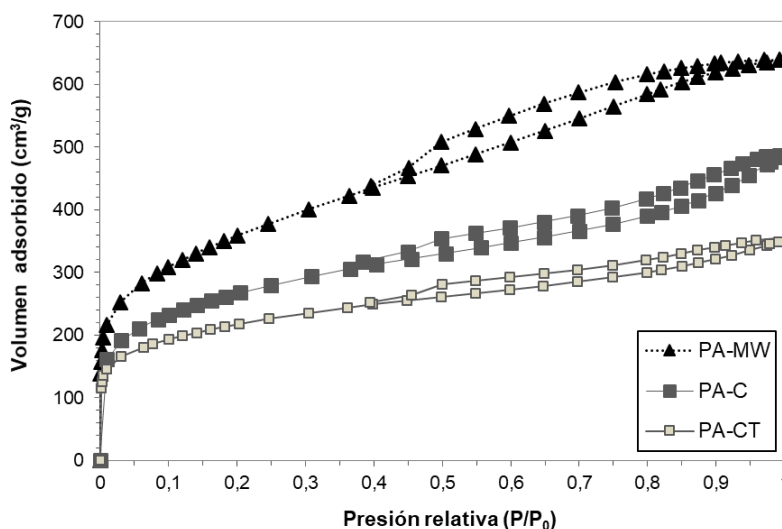


Figura 1

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	V_μ (%)	V_m (%)	W (nm)
PA-C	968	0.7	25.8	74.1	2.90
PA-CT	781	0.5	27.3	72.7	2.66
PA-MW	1297	1.0	12.2	87.8	3.01

Tabla 1

PA-MW presentó mayor área BET, V_T y contribución de mesoporos. El postratamiento térmico condujo a disminuir S_{BET} y V_T , y a un ligero incremento en V_μ y, por consiguiente, a una disminución en W. En la Figura 2, se presentan los contenidos de grupos funcionales superficiales conjuntamente con la remoción de DS, alcanzada en condiciones de equilibrio a partir de una solución DS de 1.7 mmol L⁻¹. PA-MW con el mayor contenido de grupos funcionales, tanto acídicos como básicos, presentó la mejor performance de remoción de DS. El postratamiento térmico disminuyó el

contenido total de funcionalidades acídicas e incrementó ligeramente el contenido de funcionalidades básicas. El carbón postratado PA-CT evidenció la menor remoción de DS.

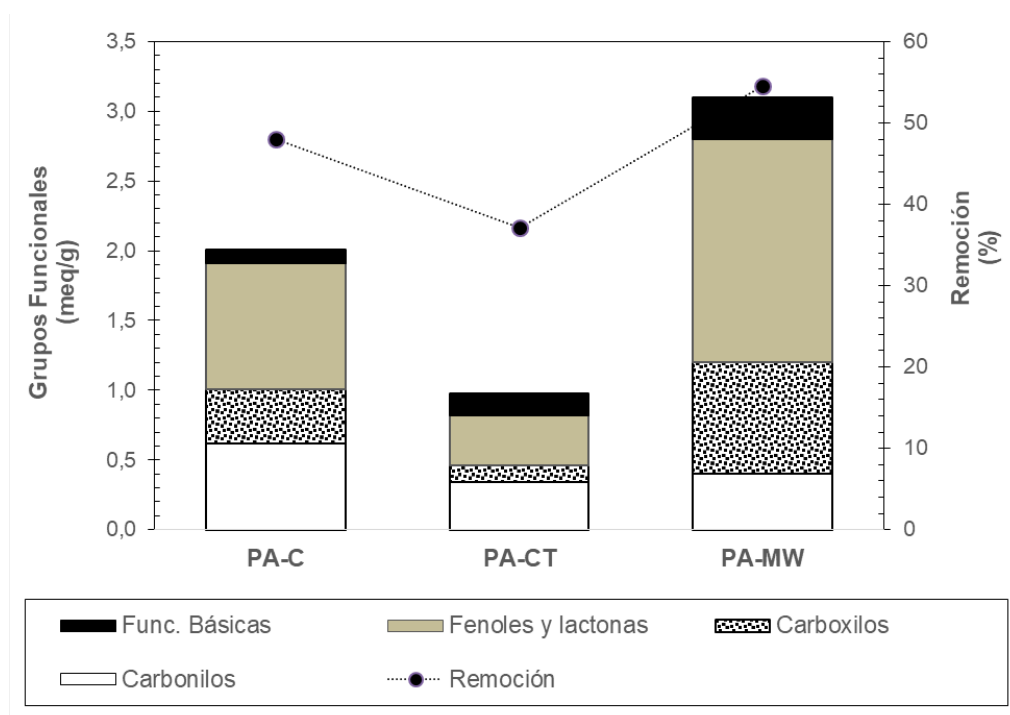


Figura 2.

En la Figura 3 se presentan las isothermas de adsorción de DS para los CAs de mejor performance y las predicciones del modelo de Langmuir, que permitió una descripción satisfactoria de las mismas. La capacidad máxima de adsorción de DS para PA-MW ($X_{mL}=1.26 \text{ mmol g}^{-1}$) resultó superior a de PA-C ($X_{mL}=1.01 \text{ mmol g}^{-1}$). Estos resultados se encuentran dentro de los más altos informados en la literatura para CAs [3].

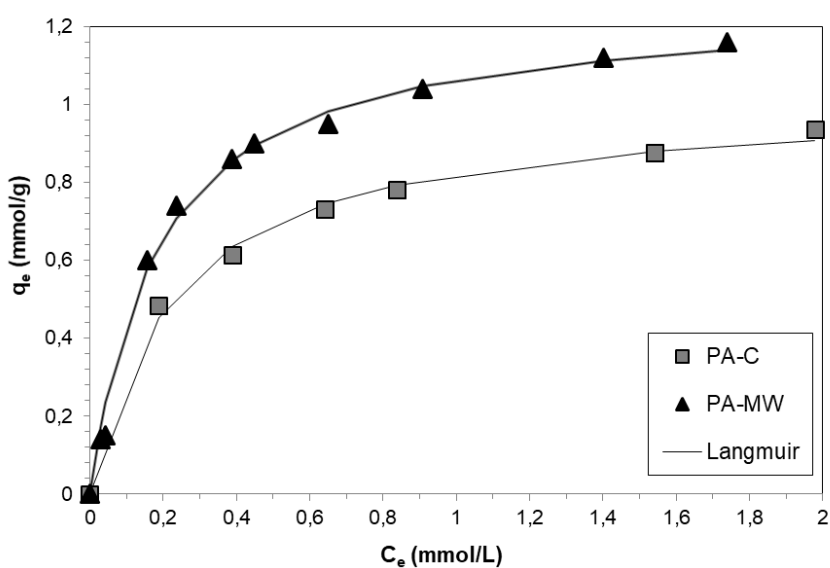


Figura 3.



Conclusión:

La performance del CA obtenido con asistencia de microondas indica que este calentamiento representa una alternativa atractiva para el desarrollo de CA, no sólo debido al menor consumo energético y de tiempo de operación, sino también por conducir a CAs con características que favorecen la remoción de DS. Esto se debería al mayor desarrollo de estructuras porosas, contribución de mesoporos y contenido de funcionalidades ácidas y básicas.

Referencias

- [1] Wu, L., Wang, Q., Tang, N., Gao, L. J. Contaminant Hydrology 220 (2019)1-5.
- [2] Nunell, G.V., Fernandez, M.E., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L. Adsorption 22 (2016) 347–356.
- [3] Zhuang, S., Cheng, R., Wang, J. Chem. Eng. J. 359 (2019) 354–362.

**DESARROLLO DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE RESIDUOS
AGROINDUSTRIALES PARA SU APLICACIÓN EN LA CAPTURA DE CO₂
SIMULANDO CONDICIONES DE POST-COMBUSTIÓN**

E. Gomez-Delgado¹, G.V.Nunell¹, A.L. Cukierman^{1,2}, P.R. Bonelli^{1*}

¹Instituto de Tecnología de Alimentos y Procesos Químicos ITAPROQ CONICET.
Depto. de Industrias, FCEyN, UBA, Int. Güarildes 2620, Ciudad Univ. Buenos Aires,
Argentina.

²UBA, FFyB, Depto. de Tecnología Farmacéutica, Cátedra Tecnología Farmacéutica
II. Junín 956. Buenos Aires, Argentina.

* Tel. (54-11)-4576-3383. E-mail: pablo@di.fcen.uba.ar

INTRODUCCIÓN

El cambio climático ocasionado por el calentamiento global es un problema medioambiental que afecta a los ecosistemas. El CO₂ es el principal gas de efecto invernadero (GEI), al que se le atribuye hasta un 70% del calentamiento global. Para contrarrestar el aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera, se han desarrollado diversas tecnologías. La adsorción se considera un método adecuado porque requiere menores costos energéticos y de operación. Entre los materiales investigados, los carbones activados (CAs) presentan grandes ventajas para la captura de GEIs, especialmente por la posibilidad de modificar su estructura porosa de acuerdo a su aplicación [1]. En este contexto, se estudió la viabilidad de emplear dos biomásas como precursores para la obtención de CAs aptos para la adsorción de CO₂ en condiciones de post-combustión. Se emplearon palos de yerba mate (PM), que constituyen un abundante residuo agroindustrial, y aserrín de vinal (AV), árbol ampliamente distribuido en Argentina. Se examinó la influencia de la atmósfera de carbonización sobre las características de los CAs desarrollados.

EXPERIMENTAL

Se desarrollaron CAs a partir de los palos de yerba mate (*Ilex paraguariensis*) y aserrín de vinal (*Prosopis ruscifolia*) mediante activación química con KOH. En primer lugar, se procedió a carbonizar los precursores hasta 773 K (atmósfera de N₂) o 623 K (atmósfera de aire). El material carbonizado (biochar) se impregnó con una solución saturada de KOH, con una relación másica de 1:1 biochar/KOH. Los biochars impregnados secos se trataron térmicamente a 1073 K, bajo flujo de N₂. La caracterización química de los CAs se llevó a cabo mediante análisis próximo y elemental. La caracterización textural se realizó mediante adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K. Además, se ensayó la capacidad de remoción de CO₂ de los CAs obtenidos, a 303 K y presión atmosférica, mediante ensayos gravimétricos de adsorción en termobalanza.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se listan los resultados de los análisis próximo y elemental. Los biochars mostraron diferente grado de carbonización según la atmósfera empleada. Aquellos obtenidos bajo flujo de N₂ (BMn y BVn) presentaron un mayor contenido de carbono fijo (CF) y elemental, mientras que los preparados en atmósfera de aire (BMo y BVo) evidenciaron un mayor contenido de cenizas y oxígeno elemental. Los CAs desarrollados presentaron valores similares de carbono fijo y elemental. Los CAs obtenidos a partir de BMn, BMo, BVn y BVo se designan como CMn, CMo, CVn y CVo, respectivamente.

Tabla 1.

Muestra	%p/p (base seca y libre de cenizas)				%p/p (base seca)		
	C	H	N	O ^a	CF	MV ^b	Cenizas
Biomasa							
PM	46.4	5.9	1.2	46.5	24.8	72.1	3.1
AV	47.1	6.2	0.4	46.3	22.2	75.4	2.4
Biochar							
BMn	73.5	2.5	0.9	23.1	69.4	28.2	2.4
BVn	85.9	2.8	0.7	10.6	65.0	34.0	1.0
BMo	65.3	3.2	1.1	30.5	61.5	35.0	3.5
BVo	66.9	3.8	0.5	28.8	61.0	36.0	3.0
Carbón Activado							
CMn	90.1	0.2	0.5	9.2	78.3	20.1	1.6
CVn	90.8	0.2	0.4	8.6	80.2	18.9	0.9
CMo	89.1	0.3	0.5	10.1	77.8	13.1	9.1
CVo	85.3	0.3	0.3	14.1	79.9	14.4	5.7

^aEstimado por diferencia; ^bmaterial volátil

En la Figura 1 se muestran las isotermas de N₂ (Fig 1a) y CO₂ (Fig 1b) de los CAs. Todos los CAs exhibieron isotermas de N₂ de tipo I, según la clasificación IUPAC, que indican materiales microporosos (< 2 nm).

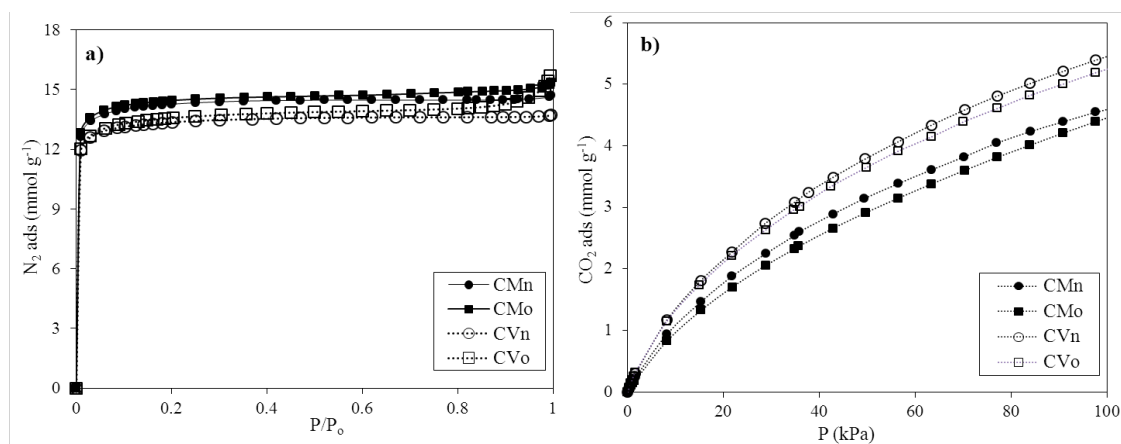


Figura 1.

En todos los casos el área BET fue un poco mayor a 1000 m² g⁻¹ (Tabla 2). La Fig. 1b indica que la muestra CVn alcanzó el valor más alto de CO₂ adsorbido a 100 kPa (5.6 mmol g⁻¹). Este se encuentra en el rango superior de los valores reportados en la literatura [1]. La distribución de tamaños de poros aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) a las isotermas de adsorción de CO₂ indicó una distribución centrada entre 0.4-0.9 nm, corroborando el desarrollo de microporosidad elevada en todas las muestras.

Tabla 2.

Adsorbato	N ₂		CO ₂	
Muestra	BET (m ² g ⁻¹)	N ₂ ads. (mmol g ⁻¹)	V _{UDR} (cm ³ g ⁻¹)	CO ₂ ads. (mmol g ⁻¹)
CMn	1097	14.7	0.39	4.7
CMo	1112	15.4	0.33	4.6
CVn	1028	13.7	0.45	5.6
CVo	1042	15.7	0.42	5.4

Los CAs de vinal se eligieron para realizar los ensayos termogravimétricos (Figura 2) por mostrar mejor desempeño para la adsorción de CO₂. Estos ensayos indicaron que la atmósfera de carbonización no afectó notoriamente la máxima capacidad de adsorción de CO₂ (CVn=1.16 mmol g⁻¹ y CVo=1.11 mmol g⁻¹), posiblemente debido a que ambos carbones tienen características texturales similares y que éstas parecen resultar predominantes para la adsorción de CO₂. El modelo FIL (Fuerza Impulsora Lineal) [2] ajustó bien en todos los casos, permitiendo corroborar que el mecanismo de adsorción sobre los CAs desarrollados se da por fisiorción.

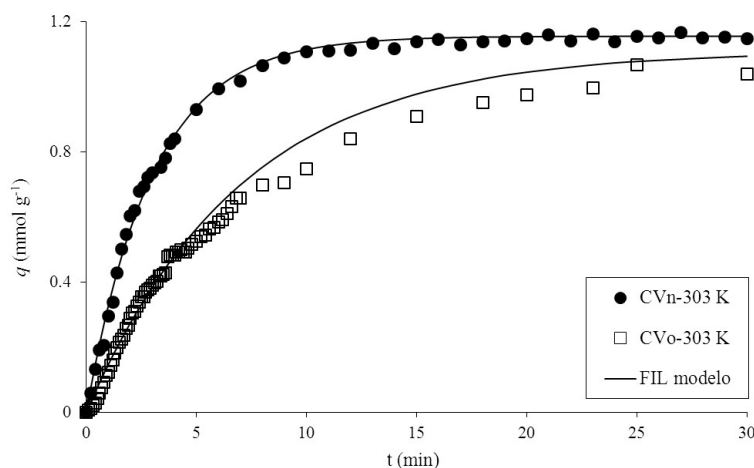


Figura 2.

CONCLUSIONES

Ambos precursores resultaron adecuados para la obtención de CAs capaces de adsorber CO₂. La atmósfera de carbonización influyó más en las características químicas de los biochars que en la de los CAs obtenidos. La caracterización textural permitió evidenciar el alto desarrollo de microporos pequeños (<1 nm) en todos los CAs y que la atmósfera no ejerció un efecto considerable. Los CAs derivados del aserrín de vinal en ambas atmósferas alcanzaron el mejor desempeño para la captura de CO₂.

REFERENCIAS

- [1] P. González-García. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 1393–1414. doi:10.1016/j.rser.2017.04.117.
- [2] Z. Xu, J. Cai. & B. Pan. *J. of Z Univ Sc A.* 14 (2013) 155-176

MEMBRANAS DE QUITOSANO Y ALGINATO CON CLORHEXIDINA PARA LA PREVENCIÓN DE INFECCIONES EN EL LUGAR DE INSERCIÓN DE CATÉTERES VENOSOS CENTRALES

Alvarez Echazú, MI¹; Monaco, C¹; Perna, O¹; Olivetti, CE¹; Garcia Cuniglio, SB¹; Pardo, H²; Alvarez, GS¹; Desimone MF¹

¹Cátedra de Química Analítica Instrumental, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires (UBA). Junín 956 - Piso 3º (1113), Buenos Aires, Argentina. e-mail: alvarezzechazu@ffyb.uba.ar

²Unidad de Nanotecnología, Instituto Polo Tecnológico de Pando, Facultad de Química, UdelaR, Bypass ruta 8, Pando, Canelones, Uruguay.

Introducción

Actualmente, las infecciones en el lugar de inserción de catéteres siguen siendo recurrentes en pacientes, y más aún cuando los catéteres son utilizados de manera prolongada. Varios antisépticos son empleados cotidianamente para la prevención de estas infecciones. Sin embargo, el uso de membranas con antimicrobianos en el lugar de inserción de catéteres puede reducir la incidencia de las infecciones del torrente sanguíneo asociadas a catéteres vasculares centrales. Uno de los microorganismos más frecuentemente aislados en infecciones nosocomiales en la UCI (unidad de cuidados intensivos) es el *Staphylococcus aureus* y está particularmente relacionado con infecciones del torrente sanguíneo.

Por otra parte, los biomateriales poliméricos de origen natural como el quitosano (QUI) y el alginato de sodio (ALG) han demostrado resultados prometedores para numerosas aplicaciones biomédicas tales como sistemas de liberación de fármacos, apósitos para heridas o ingeniería de tejidos. Si bien con ambos polímeros es posible preparar membranas de una manera fácil y rápida, las membranas de quitosano poseen una baja flexibilidad y las de alginato presentan la desventaja de ser débilmente estables en agua. Por lo tanto, la preparación de membranas constituidas por ambos polímeros podría ser una manera efectiva y conveniente para mejorar sus propiedades para un uso biomédico.

En este trabajo, presentamos unas membranas poliméricas constituidas por dos tipos de polisacáridos, alginato y quitosano con clorhexidina digluconato para prevenir las infecciones en el lugar de inserción de catéteres. Estos biomateriales, que son biocompatibles y no-tóxicos, podrían evitar la irritación de la piel circundante y, por otra parte, el agregado de clorhexidina podría bajar la frecuencia de cambios de la membrana reduciendo así el daño de la piel de los pacientes.

Resultados

Mediante el análisis de imágenes de microscopía electrónica de barrido -SEM- se caracterizó la ultraestructura de tres tipos de membranas, ALG, QUI y ALG-QUI (1:1).

En todos los casos, presentaron una estructura plana de baja porosidad, característica de las membranas de polisacáridos.

También se analizó el comportamiento térmico de las membranas. La membrana compuesta únicamente por quitosano presentó un pico exotérmico en 293°C mientras que la membrana compuesta únicamente por alginato a 250°C. Sin embargo, la membrana compuesta por ambos polímeros (QUI-ALG) presentó un comportamiento térmico distinto al que muestran las membranas formadas por los polímeros puros, indicando que no se está dando únicamente una mezcla física, sino que se están dando interacciones del tipo no covalente entre el quitosano y el alginato.

Además, realizamos espectros FTIR a cada una de las membranas. Las membranas de QUI mostraron un pico de flexión a 1550 cm⁻¹ que puede ser asignado a grupos(-N-H-) y un pico a 1650 cm⁻¹ característico de amidas I (C=O). También se observó el pico (ancho) en la zona 3500–3100 cm⁻¹ que podría asignarse a bandas vibracionales de (N-H) y (O-H).

En cambio, en las membranas ALG se observan dos picos en 1600 y 1425 cm⁻¹ que podrían atribuirse a vibraciones de estiramiento del grupo carboxilato. Por otro lado, la banda ancha en la zona 3500–3100 cm⁻¹ podría asignarse a bandas vibracionales de grupos hidroxilos (O-H).

Por último, en la membrana de QUI-ALG se observa el corrimiento del pico de flexión N-H a 1575 cm⁻¹ así como una variación de la intensidad del pico a 1600 cm⁻¹ correspondiente a vibraciones del enlace C=O. Todo estaría indicando la presencia de interacciones de tipo no covalente involucrando a estos grupos

Finalmente, se evaluó la actividad antimicrobiana de las membranas QUI-ALG con clorhexidina frente a *Staphylococcus aureus* por el método de conteo de placas. Las membranas presentaron actividad antimicrobiana frente a este microorganismo. Durante los primeros 6 días, disminuyó más de 7 unidades logarítmicas el valor de UFC/mL de *S. aureus* en las membranas QUI-ALG con clorhexidina.

Conclusiones

Las membranas QUI-ALG fueron preparadas exitosamente. Las imágenes SEM de los materiales indicaron una baja porosidad. Los espectros FTIR y los termogramas DSC mostraron diferencias en comparación a los polímeros por separado. En el caso de los espectros FTIR, los cambios observados en las bandas en términos de cambios de intensidad o desplazamiento pueden deberse a la formación de nuevos puentes de hidrogeno entre ambos polímeros. Además, esto es consistente con los resultados obtenidos por DSC las membranas QUI-ALG cuyo perfil térmico no es coincidente con los de las membranas de QUI y ALG puras.

Las membranas QUI-ALG con clorhexidina digluconato, presentaron actividad antimicrobiana frente a *Staphylococcus aureus* por seis días. Esto podría bajar la frecuencia de cambios de las membranas y prevenir posibles infecciones.

La combinación de una membrana con un antiséptico para su uso en el lugar de inserción de catéteres proporciona claras ventajas sobre los apósitos tradicionales sin antimicrobianos para la prevención de infecciones bacterianas, especialmente en



pacientes de alto riesgo. Adicionalmente, las membranas como apósitos son cómodos y su transparencia facilita el control de las heridas sin la necesidad de retirar el apósito.

Referencias

- [1] S. Edwardson, C. Cairns, Nosocomial infections in the ICU, Elsevier, 2018. doi:10.1016/j.mpaic.2018.11.004.
- [2] R.C. Ullman AJ, Cooke ML, Mitchell M, Lin F, New K, Long DA, Mihala G, Dressings and securement devices for central venous catheters (CVC), Cochrane Database Syst. Rev. (2015) Art. No.: CD010367.
- [3] P.K. Sehgal, R. Sripriya, M. Senthilkumar, S. Rajendran, 9 - Drug delivery dressings, in: S.B.T.-A.T. for W.C. (Second E. Rajendran (Ed.), Text. Inst. B. Ser., Woodhead Publishing, 2019: pp. 261–288. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102192-7.00009-6>.
- [4] X. Meng, F. Tian, J. Yang, C.-N. He, N. Xing, F. Li, Chitosan and alginate polyelectrolyte complex membranes and their properties for wound dressing application, J. Mater. Sci. Mater. Med. 21 (2010) 1751–1759. doi:10.1007/s10856-010-3996-6.

Sección 05: Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencias de los Materiales.

ESTUDIO COMPARATIVO DE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS TRATADOS QUÍMICAMENTE: APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA.

Autores: Cecilia De Piante Vicin^a, Pablo Húmpola^a, Agustín Sattler^a, Héctor Odetti^a; Juan Carlos Moreno Piraján^b, Liliana Giraldo^c.

a. Departamento de Química General e Inorgánica, Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe-Argentina, e-mail: cecilia.dpv@gmail.com.

b. Departamento de Química, Universidad de los Andes. Bogotá-Colombia

c. Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá-Colombia.

Introducción:

Una de las principales aplicaciones de la adsorción en el tratamiento de agua potable y residual, es la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos, siendo el carbón activado el adsorbente más usado para este objetivo. Los carbones activados se pueden producir a partir de sólidos carbonosos ya sean de origen sintético o natural. Los precursores juegan un papel principal debido a que influyen en las características y propiedades del material resultante. Además, las propiedades del carbón activado también serán consecuencia del tipo, reactivos y condiciones de activación, temperatura de carbonización, presencia de impurezas inorgánicas y otros [1].

La presencia de fenol en aguas residuales se genera a partir de industrias químicas, farmacéuticas, de fabricación de papel, caucho, madera, tintes, y de plaguicidas; y es altamente tóxico y dañino. Además los fenoles son contaminantes prioritarios por parte de la EPA (Environmental Protection Agency), ya que no sólo son cancerígenos, sino que también causan sabor y olor desagradables, incluso a bajas concentraciones [2].

En este trabajo se realiza un estudio comparativo de las propiedades texturales y físicoquímicas de carbones obtenidos a partir de precursores lignocelulósicos activados química y físicamente y luego de un tratamiento post-síntesis con hidróxido de sodio, evaluando posteriormente su efecto en la remoción de fenol en soluciones acuosas.

Materiales y métodos:

Preparación:

Para la preparación de los carbones activados se utilizaron como precursores cáscaras de naranja y piña de pino, que fueron caracterizados por análisis termogravimétrico (TG/DTG) y luego impregnados con ácido fosfórico 40% v/v durante 24 horas a 353 K; posteriormente se eliminó el exceso de impregnante por lavado con filtración al vacío, hasta pH constante igual o superior a 4.50. El material seco se carbonizó a 723 K con velocidad de calentamiento de 2 K.min⁻¹ y manteniendo la temperatura final por 3 horas, en horno tubular Carbolite™ y bajo flujo de N₂ de 80 mL.min⁻¹. La activación física se realizó con CO₂ a 1123 K y flujo de 100 mL.min⁻¹, con una velocidad de calentamiento de 2 K.min⁻¹, durante 2 horas. Las muestras obtenidas fueron: Carbonizado de cáscaras de Naranja (CN) y Carbonizado de Piña (CP). Una porción de estas muestras se trató luego con NaOH 0.5 mol.L⁻¹ en relación 1:5 durante 2 horas a 363 K y posteriormente se eliminó el exceso por lavado con filtración al vacío, hasta pH constante igual o inferior a 7.5. Las nuevas muestras obtenidas fueron: Carbonizado de cáscaras de Naranja Modificado (CNM) y Carbonizado de Piña Modificado (CPM) [3].

Caracterización textural:

La caracterización textural preliminar de las cuatro muestras se realizó mediante adsorción física de N_2 a 77.4 K en un sortómetro Autosorb IQ2 Quantachrome Instruments. El análisis de los datos, fue realizado en diferentes rangos de presiones y se calculó área específica BET, volumen, tamaño y distribución tamaños de poros y posibles heterogeneidades de la superficie.

Caracterización química y remoción de fenol:

Se determinó el tipo y cantidad de grupos oxigenados superficiales por el método de Boehm y el punto de carga cero por el método de Drift. Para la determinación de la adsorción de fenol en solución acuosa, un volumen de solución de fenol, de concentración inicial entre 0.05 y 0.5 mol.L⁻¹, se puso en contacto con una determinada masa de los carbones en estudio, durante 5 días con agitación periódica y a temperatura constante de 303 K. La concentración de equilibrio se determinó por absorción a 272 nm con un espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer Lambda 20.

Resultados y discusión:

El CN muestra un comportamiento característico de un sólido micro-mesoporoso, el CP microporoso. El tratamiento alcalino disminuyó notablemente el lazo de histéresis en la región de altas presiones en la isoterma de N_2 a 77.4 K en CN y redujo la microporosidad en el CP. En cuanto a la química superficial se observa en ambos carbones tratados con NaOH, que disminuye el número de grupos oxigenados ácidos de la superficie y existe un aumento del punto de carga cero (CN= 2.00, CNM= 4.06 y CP= 6.00, CPM= 7.32). Finalmente, la adsorción de fenol decae en los CNM y CPM siendo este efecto mayor, en ambas muestras, a bajas concentraciones (CNM 56% y CPM 44%). Esto puede atribuirse a la disminución en la fisisorción de fenol por la disminución en la porosidad de las muestras y al aumento de la afinidad del fenol por el entorno acuoso en medio alcalino.

Bibliografía:

- [1] Shafeeyan, M.S.; Daud, W.M.A.W; Houshmand, A. y Shamiri, A. *A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption*. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 89, 143–151 (2010).
- [2] Yafei, S.; Yuhong, F.; *KOH-activated rice husk char via CO₂ pyrolysis for phenol adsorption*. Materials Today Energy, 9, 397-405 (2018).
- [3] Húmpola, P.; Odetti, H.; Moreno-Piraján, J. C. y Liliana Giraldo. *Activated carbons obtained from agro-industrial waste: textural analysis and adsorption environmental pollutants*. Adsorption, 22, 1, 23–31 (2016).

EFFECTO DE LA DIFUSIÓN DE IONES EN EL DESEMPEÑO DE UN MODULO FOTOVOLTAICO: ESTUDIOS PRELIMINARES

Autores: A. Mouly⁽¹⁾, Ma.L., Ibarra⁽²⁾, H.P. Socolovsky⁽²⁾, M.P. Barrera^(2,3), S. E. Jacobo⁽¹⁾

Lugar de trabajo: (1) Facultad de Ingeniería, UBA. Av. Paseo Colón 850, C1063EHA, Buenos Aires, Argentina

(2) Departamento energía Solar, CNEA, Av. General Paz 1499, B1650AAC, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

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

Mail: agustina@mouly.com.ar

Introducción

La energía solar fotovoltaica (FV) tiene la ventaja de convertir en forma directa la radiación solar en energía eléctrica, sin el uso de partes móviles (por ende, sin generar de ruidos), no suele requerir mantenimiento y, fundamentalmente no contamina. Además, los módulos fotovoltaicos hoy en día tienen una vida útil superior a los 25 años y proveen una fuente muy flexible de energía, ya que sus aplicaciones pueden escalar desde sistemas de algunos pocos Watts hasta centrales de potencia de cientos de mega Watts.

Una de las aplicaciones más populares de los módulos FV en la actualidad son los sistemas fotovoltaicos conectados a la red eléctrica (SFCR). Dichos sistemas, que se comportan como pequeñas centrales intermitentes de generación, cuando son aplicados a gran escala logran modificar la matriz eléctrica de un país. Este nuevo paradigma de aporte de energía a la red de distribución se conoce como generación distribuida. Los SFCR se componen de dos segmentos, los módulos solares por un lado y el inversor de tensión para inyección a red, que transforma la corriente continua de los módulos a corriente alterna en fase con la tensión de la red.

Los módulos pueden degradarse como consecuencia del potencial eléctrico al que se ven sometidas las celdas solares de silicio cristalino que los componen con respecto a tierra. Se produce la migración de iones a través del vidrio de los módulos y se depositan en la cara frontal de las celdas solares. Como consecuencia de este efecto se produce una degradación en las características eléctricas de las celdas influyendo principalmente en la pérdida de potencia [1-3]. Ante la reciente reglamentación la Ley Nacional de Generación distribuida, es de gran importancia el estudio del comportamiento eléctrico de los módulos y su relación con las microestructuras.

Este trabajo presenta los resultados preliminares que permiten relacionar los efectos de la degradación con la microestructura de las celdas.

Resultados y conclusiones

Se evaluaron las curvas tensión vs corriente (figura 1) de los módulos ubicados en los extremos positivo y negativo de un sistema conectado en serie (figura 2). Las celdas de los módulos cercanos al extremo negativo del sistema ostentan potenciales de aproximadamente -300VDC con respecto al marco del módulo, es decir tierra.

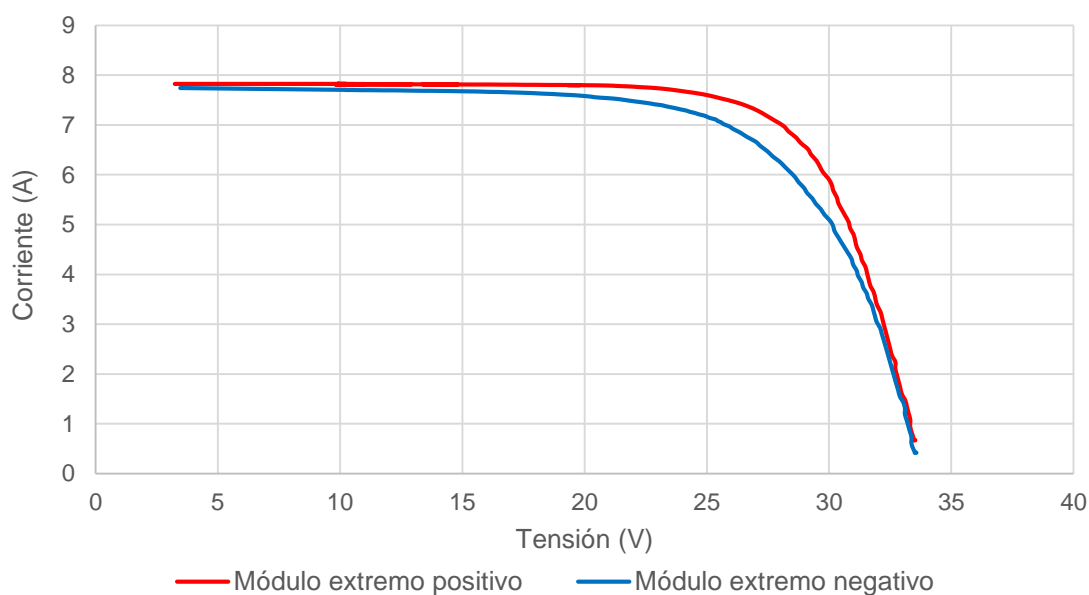


Figura 1: Comparación de curvas Corriente vs Tensión.



Figura 2: Sistemas de módulos solares conectados en serie.

Se evidenció la degradación eléctrica de los módulos cercanos al extremo negativo a través de los parámetros eléctricos que se obtienen de la curva IV. Para este caso resultó la potencia generada por los módulos “negativos” de 181W contra 198W de los “positivos”, lo que implica una reducción del 10% en la eficiencia del módulo.

Se retiró de funcionamiento el módulo degradado y se ensayaron las técnicas de recuperación del sustrato (figura 3) a fin de proceder al análisis de la microestructura. Este proceso involucra el ataque químico por vía húmeda del material a fin de degradar el encapsulado y aislar la celda. Se prevé caracterizar la superficie de la celda mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

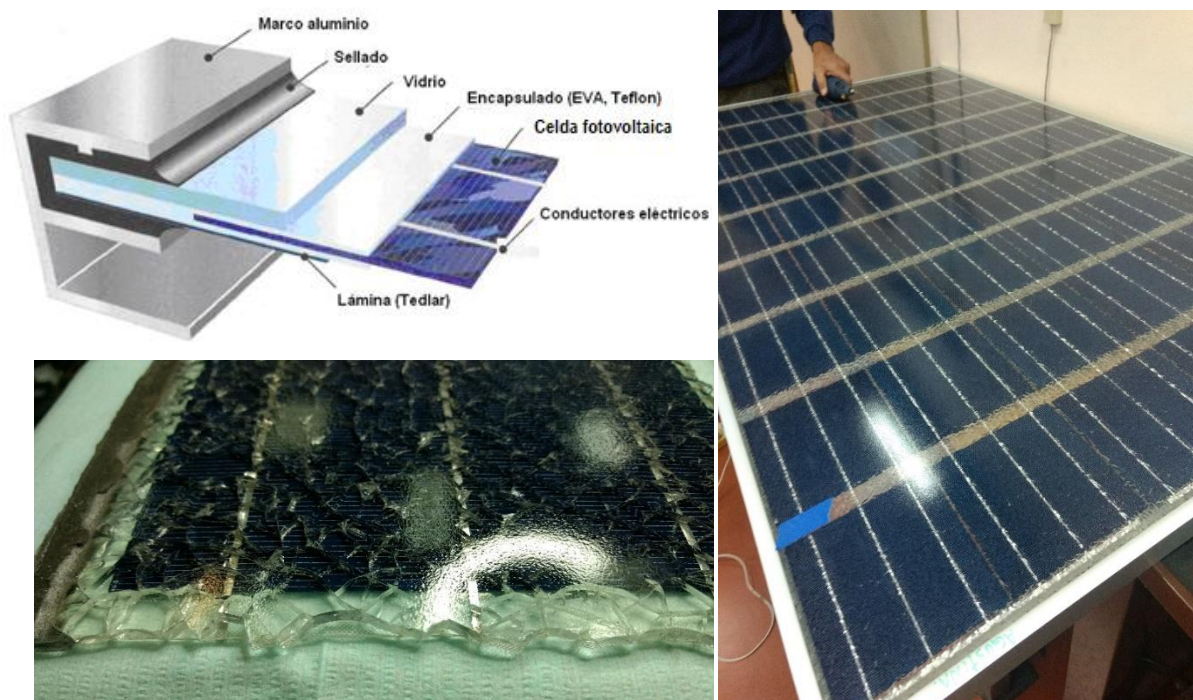


Figura 3.a Estructura de un módulo solar. 3.b Módulo solar retirado de funcionamiento. 3.c Celda dentro de estructura que la contiene.

Referencias

[1] http://solarenergy.advanced-energy.com/upload/File/White_Papers/ENG-PID-270-01%20web.pdf

[2] Dominik Lausch, Volker Naumann, Andreas Graff, Angelika Hähnel, Otwin Breitenstein, Christian Hagendorf, Jörg Bagdahn, "Sodium Outdiffusion from Stacking Faults as Root Cause for the Recovery Process of Potential-induced Degradation (PID)", Energy Procedia 55, 486 (2014).

[3] <http://sinovoltaics.com/technology/potential-induced-degradation-pid-how-to-reverse-prevent/>

Síntesis de 4H-piranos con hidrotalcita y su aplicación como inhibidores de Ureasa

Eliana Nope¹, Annie Vargas², Gabriel Sathicq¹, José Martínez², Pablo Fetsis¹, Gustavo Romanelli¹.

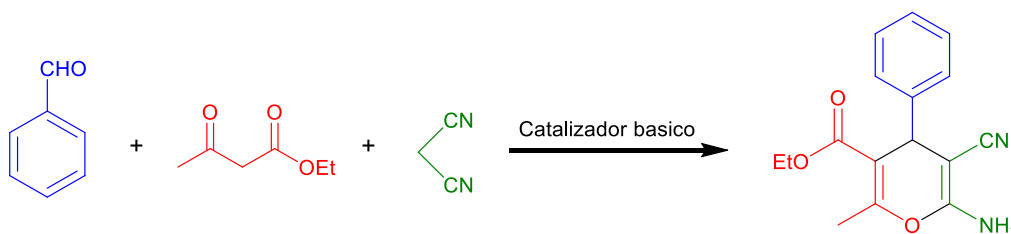
¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” CINDECA – Facultad de Ciencias Exactas – Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257, La Plata 1900, Argentina. elianronova@gmail.com

²Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Avenida Central del Norte, Tunja, Boyacá, Colombia.

Introducción

Los compuestos 4H-piranos y sus derivados han atraído considerable atención en el campo de la Química Orgánica ya que presentan un amplio espectro de actividades biológicas, estos compuestos son sintetizados bajo condiciones básicas[1, 2]. Las hidrotalcitas son materiales laminares de carácter básico. Su estructura consiste en capas tipo brucita en donde la sustitución de cationes divalentes con trivalentes resulta en una carga neta positiva compensada por aniones interlaminares y aguas de cristalización. Estos materiales presentan excelentes propiedades catalíticas en el campo de la química orgánica [3-5]. Heterociclos nitrogenados o con grupos nitrogenados presentan un amplio espectro de actividades farmacológicas como antimicrobianos, antiinflamatorios, analgésicos, inhibidores de enzimas, antioxidantes y anti-cancerígenos[6].

La Ureasa es una enzima que acelera la hidrólisis de la urea en amoníaco y CO₂, la formación continua de amoníaco aumenta la permeabilidad de la mucosa gástrica, lo que causa inflamación, úlceras y otras afecciones estomacales. La causa principal de la úlcera péptica es ahora aceptada o puede ser tratada por la inhibición de la ureasa. Para su inhibición se han investigado varios compuestos como quinolinas, imidazoles, ácidos borónicos y hidroxámicos[7]. De esta manera el objetivo de este trabajo es el desarrollo de un catalizador bimetálico tipo hidrotalcita que permita la obtención de compuestos 4H-piranos (Esquema 1) y su posterior estudio en la inhibición de la enzima ureasa.



Esquema 1. Síntesis de compuestos 4H-Piranos

Experimental

La síntesis de hidrotalcitas tipo MgAl(OH), NiMgAl(OH), CoMgAl(OH) se realizó siguiendo el método de co-precipitación. Para lo cual Mg(NO₃)₃•6H₂O, Al(NO₃)₃•9H₂O y urea se disolvieron en agua destilada, con una relación molar de Mg²⁺/Al³⁺ = 3. Posteriormente

una solución de NaOH y Na₂CO₃ 2M se adiciono hasta alcanzar un pH=10; la mezcla se envejeció durante 24 h a 140°C, luego se filtró y secó a 80°C.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por las técnicas: isotermas de fisisorción de N₂ a 77K, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y microscopia electrónica de barrido. La actividad catalítica se evaluó en la síntesis de compuestos 4H-piranos, se estudiaron parámetros como temperatura, tiempo, solvente y efecto del metal en las hidrotalcitas con el fin de optimizar la reacción. El seguimiento se realizo por cromatografía liquida de alta resolución HPLC.

Para los estudios de la inhibición de la enzima ureasa se evaluó la actividad de la enzima libre e inmovilizada, para lo cual se incubaron cantidades conocidas de enzima en soluciones de urea en buffer fosfatos 0,01 M a pH 5,8. El amonio en solución liberado de la hidrólisis de la urea se determinó por el método colorimétrico con purpura de bromocresol. La determinación de la Constante de Michaelis Mente, se llevó a cabo por el método de linealización de Lineweaver-Burk con una concentración de 50 μL de ureasa inmovilizada en los compuestos 4H-piranos con un tiempo de reacción de 10 minutos.

Resultados

Las micrografías de los materiales sintetizados (figura 1.) muestran la formación de capas laminares, además se observa que la hidrotalcita de NiMgAl(OH) presenta una mejor distribución de las capas. Todas las muestras exhiben los patrones de difracción de rayos X característicos de la estructura de la hidrotalcita[8].

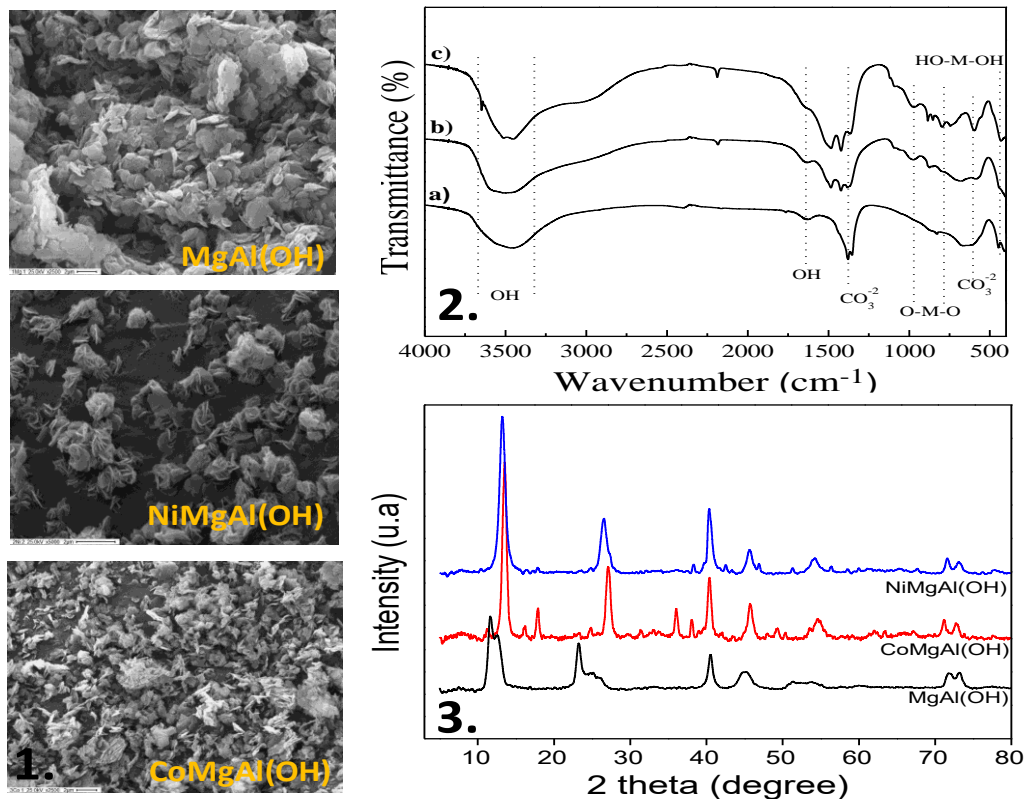


Figura 1. 1) Micrografías SEM. 2) Espectros infrarojo a) MgAl(OH), b) NiMgAl(OH), c) CoMgAl(OH). 3) Patrones de difracción de rayos X.

Las hidrotalcitas sintetizadas se estudiaron en la síntesis de heterociclos de la familia 4H-piranos, tomando una mezcla entre benzaldehído, malononitrilo y acetoacetato de etilo como reacción test. Inicialmente el estudio de la incorporación de otro metal en la hidrotalcita de MgAl(OH) causa un efecto en la reacción y da como resultado que la formación del producto se favorece utilizando NiMgAl(OH). Las condiciones óptimas que se encontraron para la reacción son: 45 mg de catalizador, 80°C y 12 horas bajo condiciones libres de solvente, obteniendo una conversión del 97% hacia el 4H-pirano. Una vez obtenidas estas condiciones se realizó la síntesis de 10 derivados de 4H-piranos y se estudiaron en la inhibición de la enzima ureasa.

Tabla 1. Seguimiento de la reacción con NiMgAl(OH).

Tiempo (H)	Conversión (%) Intermediario	Conversión (%) Pirano
0	99	0
0,5	43	56
1	38	61
2	18	82
3	29	71
6	15	84
8	9	90
12	3	97
16	9	91
24	6	94

Condiciones de reacción: 1mmol de benzaldehído, 1mmol de malononitrilo, 1mmol acetoacetato de etilo, sin solvente a 80°C.

Para este estudio se definió una unidad internacional de actividad (UI) como 1 μ mol de urea hidrolizada por minuto. Los resultados muestran que dependiendo del grupo funcional la inhibición de la enzima se ve afectada por este parámetro, sin embargo en la mayoría de los compuestos se favorece la inhibición de esta enzima. Así compuestos que presentan grupos funcionales aceptores de electrones presentan mayores porcentajes de actividad específica.

Conclusiones

Los materiales tipo hidrotalcita favorecen la síntesis multicomponente de derivados de compuestos 4H-piranos con conversiones del 97% con la hidrotalcita NiMgAl(OH) en 12 horas de reacción, permitiendo la fácil separación y recuperación del catalizador del medio de reacción. Los estudios de inhibición de la enzima demuestran que con 25 mg de los compuestos 4H-piranos se logra la inhibición de la ureasa, sin embargo la inhibición se ve afectada por la naturaleza del grupo funcional presente en el aldehído del compuesto 4H-pirano.



Referencias

1. Cioc, R.C., E. Ruijter, and R.V.A. Orru, *Multicomponent reactions: advanced tools for sustainable organic synthesis*. Green Chemistry, 2014. **16**(6): p. 2958-2975.
2. Pagadala, R., S. Maddila, and S.B. Jonnalagadda, *An Efficient, Multicomponent, One-pot Synthesis of Tetra Substituted Pyrans in Water*. Journal of Heterocyclic Chemistry, 2015. **52**(4): p. 1226-1229.
3. Bhattacharyya, P., et al., *Nano crystalline ZnO catalyzed one pot multicomponent reaction for an easy access of fully decorated 4H-pyran scaffolds and its rearrangement to 2-pyridone nucleus in aqueous media*. Tetrahedron Letters, 2012. **53**(35): p. 4687-4691.
4. Hubert, C., et al., *Brønsted Acid-Catalyzed Synthesis of Pyrans via a Formal [3+3] Cycloaddition*. Advanced Synthesis & Catalysis, 2008. **350**(1): p. 40-42.
5. Bihani, M., et al., *Amberlyst A21: A reusable solid catalyst for green synthesis of pyran annulated heterocycles at room temperature*. Comptes Rendus Chimie, 2013. **16**(5): p. 419-426.
6. Ahmed, M., et al., *Azomethines, isoxazole, N-substituted pyrazoles and pyrimidine containing curcumin derivatives: Urease inhibition and molecular modeling studies*. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2017. **490**(2): p. 434-440.
7. Rego, Y.F., et al., *A review on the development of urease inhibitors as antimicrobial agents against pathogenic bacteria*. Journal of Advanced Research, 2018. **13**: p. 69-100.
8. Chagas, L.H., et al., *MgCoAl and NiCoAl LDHs synthesized by the hydrothermal urea hydrolysis method: Structural characterization and thermal decomposition*. Materials Research Bulletin, 2015. **64**: p. 207-215.

Sección : 05 Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

CURVAS DE DISPERSIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS: UNA APLICACIÓN DE MODELOS OPTICOS

Verónica De Pino(1)), Pablo Torres(1) , Rina Lombardi(2) y Claudia Vera(2)

(1) Laboratorio de Fitopatología Molecular ICTMilstein-Conicet

(2) Laboratorio de Películas Delgadas. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires . rlombar@fi.uba.ar

Introducción

Se investigan aplicaciones de modelos espectroscópicos al cálculo de índices de refracción de compuestos orgánicos, dada la importancia de su conocimiento no solo en la refracción de la luz o en su polarizabilidad, sino también en la industria, especialmente alimenticia^{(1) (2)} que emplea equipos para su medición. Se trabajó con distintos compuestos orgánicos, en particular, el ácido d-galacturónico y la laminarina. El primero, principal componente de las pectinas usadas en gelificación de mermeladas y jugos, es un monosacárido perteneciente al grupo de los azúcares ácidos, y la laminarina es un polisacárido característico de algas pardas utilizada en alimentación y en industria cosmética. Desarrollamos un esquema de trabajo desde el depósito de compuestos orgánicos sobre sustratos e investigamos por espectroscopía elipsométrica curvas de dispersión para evaluar constantes ópticas de los compuestos.

Experimental

Se realizaron depósitos de ácido D galacturónico y de Laminarina sobre sustratos de nitruro de silicio (N4Si3), y vidrio, para su posterior análisis espectroscópico, mediante la técnica de elipsometría, que mide cambios en el estado de polarización de la luz luego de su reflexión en una superficie. El depósito de un film delgado sobre una superficie reflectora produce cambios adicionales en el estado de polarización. Para medirlo, se usó un elipsómetro en la configuración de compensador rotatorio obteniéndose la respuesta espectral. Se midió en tiempo real, la intensidad de la luz en 8 zonas ó ángulos y en el espectro e-m visible, desde 400 a 1000 nanómetros (nm), alineando la muestra en el camino del haz cuyo ángulo de incidencia fue de $\phi = 70$ grados, respecto de la normal a la superficie y restando cada vez la radiación de fondo (espectro oscuro). En esta configuración surgen los cinco parámetros de onda (llamados "de Stokes") a través de los cuales es posible deducir los parámetros de la muestra Ψ y Δ , para cada longitud de onda entre 400 y 1000 nm, así como el vector de polarización. Un programa de cálculo confeccionado en nuestro laboratorio, permite expresar la Reflectancia (usando Ley de Snell) que es la relación de la intensidad de la luz emergente luego de la reflexión, respecto de la incidente, en función de los parámetros Ψ y Δ , para las ondas "p" y las ondas "s". Ecuaciones llamadas de dispersión, permiten calcular el índice de refracción $n = n(\lambda)$ y el coeficiente de extinción $k = k(\lambda)$ de una sustancia. Las ecuaciones de dispersión son distintas para cada tipo de material; las más simples, de Cauchy, implican relaciones empíricas entre índice de reflexión y longitud de onda con parámetros a determinar. Otros materiales requieren modelos de dispersión más complejos como el modelo clásico de los electrones libres.

La forma más general de la ley de Snell es la siguiente

$$\bar{N}_a \operatorname{sen} \phi_a = \bar{N}_b \operatorname{sen} \phi_b$$

Si el medio a es el aire, coeficiente de extinción=0, entonces $\bar{N}_a \operatorname{sen} \phi_a$ son números reales. Contrario si el medio b, tiene un coeficiente de extinción distinto de cero,

$$\bar{N}b \operatorname{sen} \phi_b$$

tendrá componente imaginaria y la función será una función compleja.

Si se trata de un film sobre un sustrato (fig.1), se expresan los coeficientes de reflexión en función de los ángulos de incidencia y refracción y de los índices complejos según la expresión⁽³⁾ de Fresnel para los coeficientes normal y paralelo para el medio y el film:

$$r_{12}^p = \frac{n_2 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_2}{n_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2} \quad r_{12}^s = \frac{n_1 \cos \phi_1 - n_2 \cos \phi_2}{n_1 \cos \phi_1 + n_2 \cos \phi_2}$$

Idénticas expresiones se cumplen para el film y el sustrato en los coeficientes normal y paralelo., dando lugar a expresiones de coeficientes totales de Reflexión que incluyen las contribuciones de las reflexiones del sustrato y el film. Se representan por RP y RS

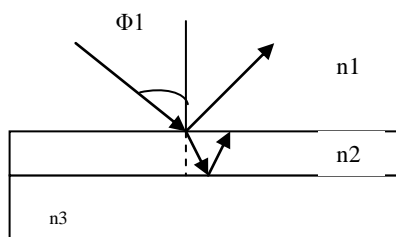


Fig 1. Medio (índice n_1), Film (índice n_2), sustrato (índice n_3)

El cociente entre ambas amplitudes conduce a⁽³⁾

$$\frac{R^p}{R^s} = \operatorname{tg} \psi e^{j\Delta}$$

Fundamentos : Representación del estado de Polarización de la luz

El estado de polarización de la radiación electromagnética se determina por el conocimiento de la variación temporal de su vector campo eléctrico. El tipo de curva que describe este vector define uno u otro estado de polarización: el más general de la luz polarizada es el elíptico, que en modo reflexión sobre una superficie, se refiere a dos ejes correspondientes a las direcciones paralela (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia de la luz, mostrado esquemáticamente en la figura 2. El ángulo Ψ es el determinado por el eje mayor de la elipse con el vector p, la fase Δ es el ángulo formado entre el eje mayor de la elipse y la proyección del vector campo eléctrico (E) sobre la elipse.

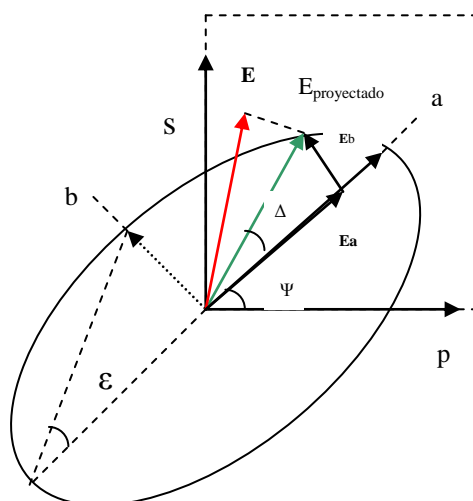


Fig 2. Representación esquemática del vector eléctrico E sobre la elipse

Conclusiones:

Desde mediciones espectrales se extrajeron, para los sustratos empleados, valores de Ψ y Δ , en función de la longitud de onda (λ) entre 400 y 1000 nm, a partir de los parámetros de Stokes..El programa de convolución, calcula índice de refracción (n) y constante de extinción (k) vs λ que ajusten Ψ y Δ a valores experimentales extraídos de las mediciones espectrales. En el caso del N_4Si_3 , que a modo de ejemplo, se ilustra en la fig. 3 con los ajustes de $tg\Psi$ y $\cos\Delta$, y en la fig.4 con su índice de refracción vs longitud de onda; la curva de dispersión (índice) calculada es:

$$n = \sqrt{3,2 * \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - (0,1)^2} + 1}$$

La figura 5 muestra los valores de Ψ y Δ de D-Galacturónico sobre N_4Si_3 . La curva de dispersión es:

$$n = \sqrt{1 + 1,26 * \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - 6.x(10)^3}}$$

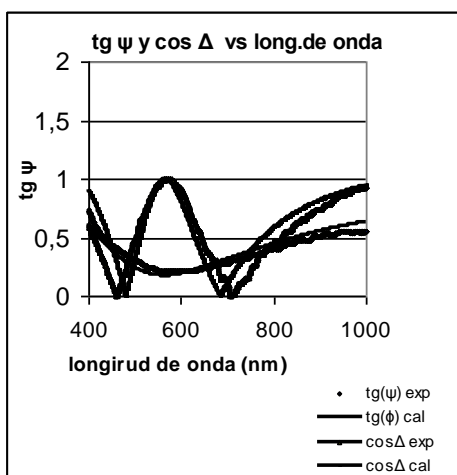


Fig.3 N_4Si_3 :Ajuste de Ψ y Δ N_4Si_3

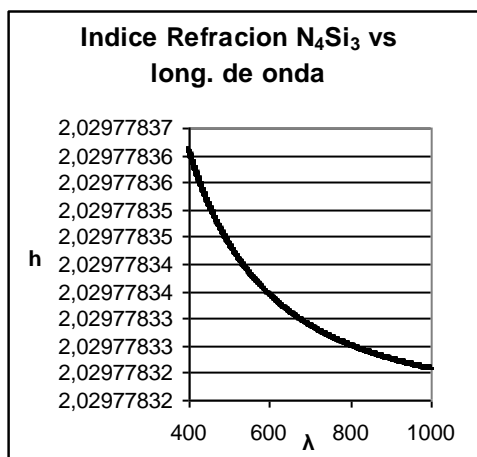


Fig. 4 Índice de Refracción N_4Si_3

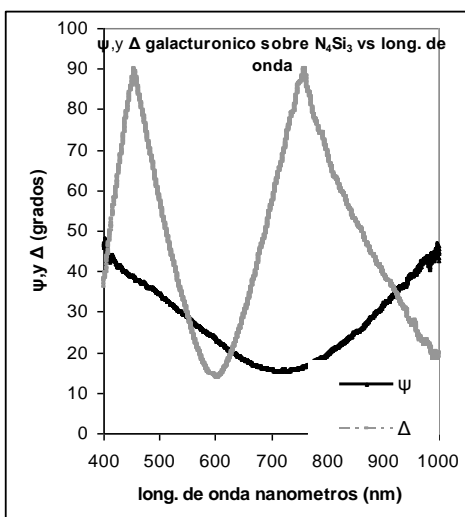


Fig.5 Ψ y Δ Galacturónico sobre N_4Si_3

Referencias

1) www.equiposylaboratorio.com/sitio/contenido: Refractometría, tecnología necesaria debido a las vigentes normas de calidad, 1 enero 2018



- 2) www.hannainst.es : Índice de refracción y sus aplicaciones en la industria alimentaria. 6 de septiembre 2016
- 3) Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry. Vol.67A, No.4, July-August 1963

Sección: 05 Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

**FOTOCATÁLISIS EN PELÍCULAS DELGADAS DE TiO₂ OBTENIDAS POR
DC- MAGNETRON SPUTTERING DEL METAL Y OXIDACIÓN TÉRMICA**

Lucía Cid⁽²⁾, Rina Lombardi⁽¹⁾, Patricio Sorichetti⁽²⁾ y Claudia Vera⁽¹⁾

⁽¹⁾Laboratorio de Películas Delgadas y ⁽²⁾Grupo de Láser, Óptica de Materiales y Aplicaciones Electromagnéticas. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. Paseo Colón 850. (1063) Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Argentina
e-mail: claudiavera725@gmail.com

INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis se incluye entre los procesos avanzados de oxidación (PAOs) que son procesos fisicoquímicos que producen cambios en la estructura química de los contaminantes.

Las propiedades semiconductoras del dióxido de titanio (TiO₂) permiten su empleo como fotocatalizador para la eliminación de contaminantes orgánicos en efluentes acuosos cuya disposición sin tratamiento adecuado, genera un gran impacto sobre el ambiente. Cuando el TiO₂ es irradiado con radiación electromagnética de energía mayor a su "band gap" (E_g = 3.3 eV), se generan pares electrón-hueco que producen radicales libres hidroxilo, haciendo posible que ocurran reacciones de óxido reducción, que permiten degradar materia orgánica a sustancias inocuas para el medio ambiente, como CO₂ y H₂O [1]. La mayoría de los trabajos han tratado esta degradación bajo distintas condiciones de operación, poniendo el foco en los factores que influyen la velocidad de reacción y empleando en su mayoría suspensiones de TiO₂ como fotocatalizador. El empleo de suspensiones acuosas de nanopartículas de TiO₂ presenta como dificultad la aglomeración con la consecuente pérdida de superficie específica así como el encarecimiento del proceso debido a la necesidad de un filtrado posterior a la reacción. Para superar estas dificultades surge el interés de inmovilizar el fotocatalizador en forma de películas delgadas soportadas en sustratos [2] lo que presenta como ventaja adicional que se reduce significativamente la cantidad de TiO₂ empleado.

Este trabajo examina el rendimiento del fotocatalizador soportado en forma de películas delgadas en la degradación de soluciones acuosas del colorante Orange II, que es un contaminante encontrado en efluentes de la industria textil. La síntesis por "sputtering" del metal y posterior oxidación térmica a temperaturas menores a 500 °C, conduce a materiales con un tamaño de grano menor al obtenido por técnicas tradicionales, lo que aumenta en forma significativa la superficie específica del catalizador y, por lo tanto, el área de interacción con la atmósfera circundante.

PARTE EXPERIMENTAL

Se depositaron películas delgadas de titanio metálico de 100 nm de espesor sobre sustratos de alúmina. La técnica de sputtering de magnetron en corriente continua controlada se llevó a cabo en una cámara de alto vacío Leybold 450 equipada con cátodos Ardenne de 50 mm de diámetro. El sustrato se posicionó a una distancia de 5 cm del blanco de titanio. Previo a la deposición la cámara fue evacuada a una presión de 6x10⁻⁵ Pa. La película metálica fue depositada bajo un flujo continuo de Argón a una presión de 0.5 Pa. La velocidad de deposición, determinada por medidas

piezogravimétricas, fue de 0.7 nm/s que se aseguró trabajando a una corriente constante de 0.1 Ampère. Las películas metálicas se oxidaron térmicamente a 500 °C en un horno de temperatura controlada.

Un criterio importante a tener en cuenta en el diseño de un fotocatalizador es la energía lumínica necesaria para la formación de pares electrón-hueco, i.e. su "band gap". Las películas de TiO₂ se caracterizaron ópticamente mediante medidas de reflectancia difusa entre 200 y 800 nm, en un espectrofotómetro UV-Visible (Shimadzu UV2401 PC) provisto de esfera integradora, empleando BaSO₄ como referencia para 100% de reflectancia.

El espesor de las películas fue evaluado en un elipsómetro espectroscópico Ocean Optics USB4000 de ángulo de incidencia variable, en configuración multicanal con un compensador rotatorio [3], entre 400 y 1000 nm.

La actividad fotocatalítica se determinó en un reactor discontinuo con burbujeo de aire provisto de una lámpara UV ($\lambda = 254$ nm) coaxial. Se analizó la degradación de soluciones acuosas de un contaminante modelo, Orange II, con una concentración inicial de 20 mg/L, en presencia del fotocatalizador soportado. Las concentraciones de colorante en función del tiempo se determinaron por medidas de absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu UV2401 PC) a una longitud de onda de 484 nm, ya que este valor está relacionado con la absorción del enlace azo, que se destruye cuando el colorante se degrada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para las películas de TiO₂, a partir de medidas de reflectancia difusa, se calculó la función de remisión de Kubelka-Munk [4] graficada en función de la energía incidente en la Figura 1. La extrapolación del canto de absorción al eje de abscisas permite obtener la energía de la banda prohibida, $E_g=3.35$ eV. Este valor está asociado a la energía mínima necesaria para la promoción de electrones de la banda de valencia a la de conducción (formación de pares electrón-hueco).

Mediante elipsometría espectroscópica en el rango 400 a 1000 nm, se obtuvieron datos de elipticidad (Ψ) y retardo (Δ), a partir de los cuales es posible evaluar el espesor de las películas, que resultaron del orden de 120 nm, consistentes con los previstos para oxidación completa de la película metálica a TiO₂.

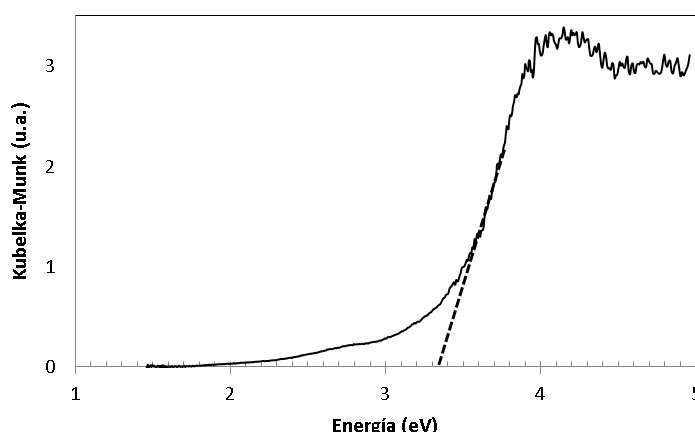


Figura 1.- Función de remisión de Kubelka-Munk vs Energía, calculada a partir de medidas de reflectancia difusa.

La evolución temporal de la concentración de Orange II durante la fotocatalisis (Figura 2) sigue una cinética de primer orden respecto a la concentración de colorante con una

constante cinética aparente de $3.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$: La degradación de contaminante resultó del 70% transcurrida una hora de irradiación.

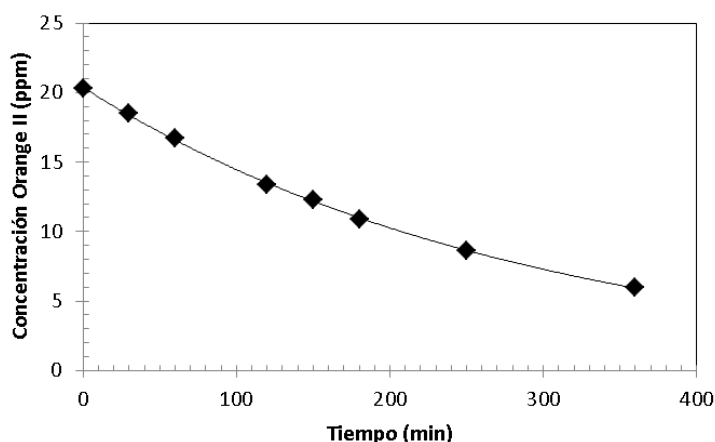


Figura 2.- Concentración de Orange II vs tiempo durante la fotocatalisis

CONCLUSIONES

Las películas delgadas de TiO_2 sintetizadas por DC-magnetron sputtering del metal y posterior oxidación térmica tienen actividad fotocatalítica. En una hora de irradiación UV el colorante orgánico Orange II se descompuso en un 70%, por lo que es una opción viable para su empleo como fotocatalizador soportado.

REFERENCIAS

- [1] Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W., Bahnemann, D.W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 1995, 95, 69-96.
- [2] Meghshyam K. Patil, Sharekh Shaikh, Ibram Ganesh, Recent Advances on TiO_2 Thin Film Based Photocatalytic Applications (A Review), *Current Nanoscience*, 2015, Vol. 11, No. 3, 1-15.
- [3] R. W. Collins, «Multichannel Ellipsometry», *Handbook of Ellipsometry*, Norwich, New York: William Andrew Publishing, 2005, pp. 523 - 546.
- [4] Kubelka, P. & Munk, F. (1931). Ein beiträg zur optik der farbanstriche. *Z.Tech. PhysiK*, 12, 593-601.

**CATALIZADORES A BASE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADOS
SOBRE ESFERAS DE CELULOSA PARA LA ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE
CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EN AGUA.**

María C. Taleb^{1*}, Graciela V. Olmos¹, Alejandra Devard², Laura B. Gutierrez², Mirtha G. Maximino¹, Fernanda A. Marchesini²

¹ Instituto de Tecnología Celulósica (ITC), Facultad de Ingeniería Química (FIQ), Universidad Nacional del Litoral (UNL). Santiago del Estero 2654. Santa Fe (3000). Argentina

² Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), FIQ, UNL. Santiago del Estero 2829. Santa Fe (3000). Argentina.
turtaleb@fiq.unl.edu.ar

Sección 5: Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes, se encuentran frecuentemente en los efluentes acuosos de las industrias química, farmacéutica y petroquímica¹. En general se encuentran en concentraciones muy bajas como para que sea redituable su recuperación o en concentraciones muy altas como para tratarlos por los métodos biológicos convencionales. Sin embargo, resultan ser muy buenos candidatos para eliminarlos por los procesos de oxidación catalítica, porque se realizan en condiciones ambientales de temperatura y presión. En este trabajo se plantea el uso de un catalizador a base de nanopartículas de cobre, sintetizadas por métodos amigables con el medio ambiente, empleando ácido ascórbico como agente reductor², depositadas en un soporte estructurado celulósico³ cuya forma esférica permite su fácil recuperación⁴, además de tratarse de una matriz orgánica económica, renovable y biodegradable⁵, para la eliminación de contaminantes emergentes típicos como el fenol. El fenol se toma como molécula prueba para analizar la actividad de los catalizadores.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación y caracterización del catalizador. El soporte se preparó por goteo, de una solución de celulosa disuelta en NaOH/urea, en un baño ácido de coagulación/regeneración⁶. Las nanopartículas de cobre se sintetizaron sobre las esferas de celulosa con 20mL de solución acuosa de acetato de cobre al 1 y 5% m/m de Cu en relación al soporte. El pH de esta solución se ajustó a $7,0 \pm 0,1$ por agregado de un pequeño volumen de solución de HCl o NaOH 0,1M. Luego con bomba jeringa, se agregaron 20mL de L-ácido ascórbico disuelto en agua desionizada al reactor conteniendo la solución de cobre y el soporte. La mezcla se mantuvo a 80°C con reflujo y agitación magnética durante 4 y 8h. Finalmente, el catalizador se lavó con abundante agua desionizada. Las muestras se nombraron CuXcelt, donde X es el contenido de Cu en %m/m y t es el tiempo de reacción en horas.

La cantidad de Cu en el soporte se determinó por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) y la identificación de las distintas especies se realizó mediante Difracción de rayos X (DRX, Shimadzu XD-D1).

Evaluación catalítica. Para la oxidación catalítica se procedió suspendiendo una determinada masa de catalizador conteniendo 0,15g de Cu con 50mL de solución de fenol (1000ppm), en un sistema discontinuo provisto de agitación y reflujo. El reactor se calentó a 70°C y luego se agregaron 5mL de H₂O₂ 100 Vol. A intervalos fijos de tiempo se tomaron muestras para determinar el contenido de fenol y el Carbono Orgánico Total (COT). Para la evaluación catalítica se escogieron los catalizadores

preparados con el 5%*m/m* ya que la cuantificación sobre el catalizador con menor carga de Cu no fue factible, dado los límites de detección y sensibilidad de los equipos de análisis.

La concentración de fenol residual se determinó por espectrofotometría a 500nm⁷. La conversión de fenol a diferentes tiempos de reacción se calculó teniendo en cuenta la concentración inicial. El COT se determina según Norma ISO-8245 (1999).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación catalítica. La Tabla 1 muestra el contenido de cobre en el soporte de celulosa en diferentes condiciones de preparación. Para un mismo tiempo de reacción (4h) y al quintuplicar la carga del precursor, se observa que la cantidad de Cu en el soporte aumenta 92%. Sin embargo, al aumentar el tiempo de reacción (8h) la retención del Cu es baja.

Tabla 1. Condiciones de preparación del catalizador, contenidos de Cu y conversiones de fenol.

Muestra	Cu teórico (% <i>m/m</i>)	Tiempo (h)	Cu inicial* (% <i>m/m</i>)	Conversión Fenol (%)
Cu1Cel4	1	4	0,023	NC**
Cu5Cel4	5		0,556	95
Cu5Cel8	5	8	0,114	83

*antes de la evaluación catalítica, cuantificado por EAA, **No convierte

La Figura 1 muestra los resultados de la evaluación catalítica. De ella se desprende que las conversiones alcanzadas por cada catalizador fueron mayores al 80%. Como las evaluaciones se realizaron, conservando la masa de Cu por ppm de fenol en el reactor, se puede sugerir que el catalizador que permaneció en reflujo durante 8h sufrió algún tipo de reorganización cristalina que modificó la interacción del cobre con el soporte, disminuyendo la eficiencia del mismo para eliminar totalmente el fenol.

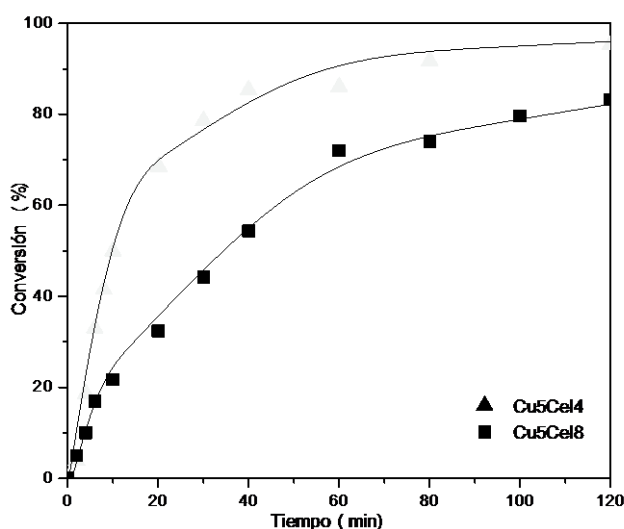


Figura 1. Conversión en función del tiempo por los catalizadores Cu5Cel4 y Cu5Cel8.

Al inicio de la reacción, la solución de fenol es incolora, luego la oxidación produce compuestos intermediarios (quinonas, hidroquinonas, benzoquinonas, etc.⁸) intensamente coloreados, alcanzando color marrón oscuro. Luego estos productos son escindidos a otros de cadena más corta (ácidos, aldehídos, etc) y también mineralizados, con lo cual la solución adquiere bajo pH decolorándose hasta alcanzar un pálido color amarillo. Esto último es un indicador de que la reacción se ha producido y de la descomposición total de los compuestos intermediarios. Como estos productos de cadena más corta, resultan igualmente tóxicos, es necesario evaluar el grado de mineralización (conversión a $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) que efectivamente se produjo del fenol. Los resultados de COT se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. COT luego de la evaluación catalítica.

Muestra	COT final (ppm)	Conversión COT (%)
Cu5Cel4	392,5	52
Cu5Cel8	607,9	25

La eficiencia catalítica es mayor en el catalizador Cu5Cel4 que en Cu5Cel8, logrando el doble de mineralización del fenol inicial.

Caracterización. Los resultados de DRX, evidencian la presencia de celulosa tipo II, componente principal del soporte de estos catalizadores. No se detectan difracciones características de las especies de cobre metálicas u óxido metálicas, lo que permite sugerir que las mismas están ampliamente dispersas sobre el soporte y que el tamaño promedio de las nanopartículas se encuentra por debajo del límite de detección del sistema de difracción.

CONCLUSIONES

Los catalizadores de Cu soportados sobre esferas de celulosa, resultaron activos y eficientes para la eliminación de contaminantes emergentes tipo el fenol, alcanzando conversiones mayores al 80% y mineralizaciones del 50%. El interés en estos catalizadores reside en su preparación por métodos amigables con el ambiente y empleando un soporte biodegradable y extensamente abundante, que no aporta otro tipo de contaminación en el agua tratada y que al ser estructurado permite ser separado fácilmente al final del proceso.

Estos constituyen prometedores resultados de reacción, sin embargo los catalizadores deben ser más extensamente caracterizados para poder determinar los motivos que determinan las diferentes eficiencias catalíticas.

REFERENCIAS

1. Zapico R.R, Marín P., Díez F. V., Ordóñez S. J. Environ. Chem. Eng. 2017;5(3):2570-2578.
2. Andal V, Buvanewari G. Eng Sci Technol an Int J. 2017;20(1):340-344.
3. Wu J, Zhao N, Zhang X, Xu J. C. Cellulose. 2012;19(4):1239-1249.
4. M. Zoppas F, M. Bernardes A, Miró E. E, Marchesini F. A. Catal Letters. 2018;148(8):2572-
5. Baoquan Jia YM, Li Cheng, Jinping Zhou and LZ. Am. Chem. Soc. Appl. Mater. Interf.. 2012;4:2897-2902.
6. Olmos G V. Alternativas de disolución de celulosa para la obtención de productos regenerados. 2016. Tesis de Doctorado en Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe.
7. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - Inorganic Metals, Organics, Oxygen, Carbon, Humics, DBPs. 1999:733.



8. Liotta LF, Gruttadauria M, Carlo G Di, Perrini G, Librando V. Catalysts activity. 2009;162:588-606.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN ACIDO DICARBOXÍLICO BASADO EN S-LIMONENO COMO POTENCIAL AGENTE DE CURADO DE BIORESINAS EPOXI.

Vivina Hanazumi¹, Cristina Ramírez², Josefa Martucci¹, Silvana Asmussen¹, Roxana Ruseckaite¹.

¹Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, Av. Colón 10850, 7600 - Mar del Plata, Argentina; ² Dpto. de Química, FCEYN-UNMDP, Argentina.
roxana@fi.mdp.edu.ar

Introducción

En las últimas dos décadas ha aumentado el interés en el desarrollo de una gran variedad de precursores biogénicos para la obtención de resinas epoxi sostenibles, a partir de aceites vegetales, ácidos grasos y terpenos [1–5]. Los terpenos son potenciales precursores naturales que se encuentran como componentes de los aceites esenciales. El S-(-)-limoneno tiene dobles enlaces carbono-carbono *endo* y *exo* que pueden modificarse químicamente mediante estrategias simples como el acoplamiento tiol-eno [5]. En este trabajo, se preparó y caracterizó un ácido dicarboxílico basado en S-(-)-limoneno con 71% de carbono renovable utilizando TEC fotoinducido, y se estudió la factibilidad de su uso como agente de curado resinas basadas en mezclas de aceite de soja epoxidado (ESO, 0-30%) y un prepolimero sintético epoxi, diglicildiléter del bisfenol A (DGEBA).

Materiales y métodos

Se sintetizó el ácido dicarboxílico de limoneno (Li-COOH) por TEC utilizando ácido tioglicólico (TGAS, Sigma, 98%) sobre S-(-)-limoneno (Li, Sigma, 96%) (tiol/eno= 2,5/1), en presencia de 2,2- dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) (1,0% en peso) como fotoiniciador, usando una lámpara de mercurio de media presión de 400 vatios. El tiempo de exposición se fijó en 5 minutos. El producto se caracterizó por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, Nicolet 6700) con accesorio de reflexión total atenuada, microscopio confocal acoplado al espectrómetro Raman, (Renishaw) en modo vía; resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN, Bruker Advance II) y cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas (GC-MS, Shimadzu GC2010 más detector de ionización de llama a 70 eV) (después de la derivación en sus ésteres metílicos). La separación de los productos de la TEC se realizó utilizando cromatografía preparativa en columna con sílice como fase estacionaria y acetato de etilo / hexano 95/5 como fase móvil. El ESO (Unipox, peso equivalente de epoxi (EEW) 243 y funcionalidad promedio 3,8 grupos epoxi por molécula) y DGEBA (Distaltec, EEW 186) se secaron previo uso. El Li-COOH se utilizó en cantidades estequiométricas para entrecruzar ESO y las mezclas.

Resultados y discusión

El Li-COOH bruto se obtuvo como un líquido viscoso. El análisis de FTIR reveló la aparición de nuevas bandas a 1703 cm⁻¹, 3400–2500 cm⁻¹, atribuibles a los estiramientos C=O y O-H, respectivamente, de la funcionalidad ácido carboxílico y a 2565 cm⁻¹ debido al estiramiento S-C, con la desaparición concomitante de C=C a 1650 cm⁻¹, dando evidencia experimental del éxito de la TEC sobre el limoneno. Los resultados de GC-MS revelaron la presencia de limoneno residual, junto con el mono y di éster metílico de Li-COOH (Fig. 1).

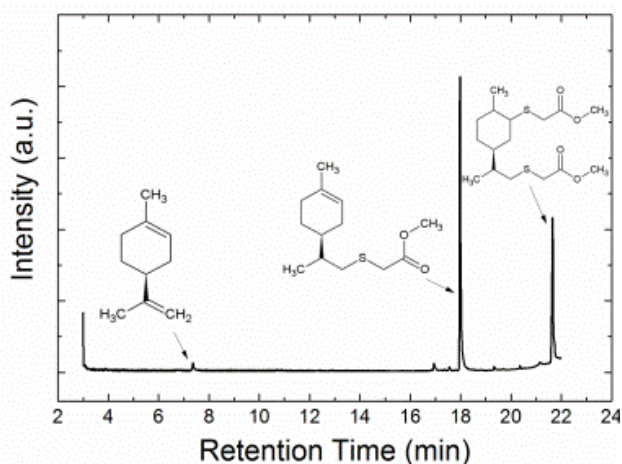


Figura 1. Análisis GC-MS del Li-COOH derivatizado con $\text{BF}_3\text{-MeOH}$.

El producto bruto se purificó por cromatografía preparativa y las fracciones más polares se inyectaron directamente en GC-MS. Los resultados (Figura 2) indicaron aproximadamente un rendimiento del 40% del ácido dicarboxílico del limoneno puro.

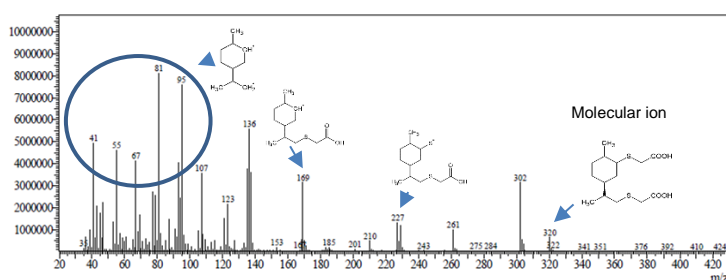


Figura 2. Inyección directa GC-MS del di Li-COOH.

Este diácido puro se utilizó como agente de curado de ESO y sus mezclas con DGEBA utilizando un ciclo de curado de 3 horas a $110\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 hora a $190\text{ }^\circ\text{C}$. La resina obtenida resultó altamente transparente (Figura 3). El análisis de las propiedades térmicas y dinámico-mecánicas de las resinas obtenidas se encuentra bajo estudio.



Figura 3. Li-COOH/ESO curado.

Conclusión

Se sintetizó un diácido carboxílico derivado de limoneno con alto contenido biogénico por TEC en pocos minutos. El paso más complejo es el de la separación de la sustancia pura, pero una vez obtenida se pudo utilizar con éxito en la obtención de una bioresina basada en ESO con aproximadamente 80% carbono biogénico.

Referencias



- [1] C. Ding, P.S. Shuttleworth, S. Makin, J.H. Clark, A.S. Matharu, New insights into the curing of epoxidized linseed oil with dicarboxylic acids, *Green Chem.* 17 (2015) 4000–4008.
- [2] F. Jaillet, M. Desroches, R. Auvergne, B. Boutevin, S. Caillol, New biobased carboxylic acid hardeners for epoxy resins, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 115 (2013) 698–708.
- [3] J.Espinosa, V. Hanazumi, P. Stefani, R. Ruseckaite. Synthesis and evaluation of sustainable epoxy resins from 10-undecenoic acid. INDCRO-19-S-00038
- [4] X. Yang, C. Wang, S. Li, K. Huang, M. Li, W. Mao, S. Cao, J. Xia, Study on the synthesis of bio-based epoxy curing agent derived from myrcene and castor oil and the properties of the cured products, *RSC Adv.* 7 (2017) 238–247.
- [5] M. Claudino, J.-M. Mathevet, M. Jonsson, M. Johansson, Bringing d-limonene to the scene of bio-based thermoset coatings via free-radical thiol–ene chemistry: macromonomer synthesis, UV-curing and thermo-mechanical characterization, *Polym. Chem.* 5 (2014) 3245–3260.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su gratitud a CONICET y ANPCyT (subsidio PICT 2016-1672) de Argentina por su apoyo financiero.

PROCESO DE DEGRADACIÓN DE UN EFLUENTE TEXTIL MEDIANTE $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$:
CARACTERIZACIÓN Y COMPORTAMIENTO DEL Fe^0

Pamela B. Ramos¹, Gastón P. Barreto¹, Paula Vitale^{1,2} y Gladys N. Eyler¹

¹ CIFICEN. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.

² Núcleo Consolidado de Investigaciones Arqueológicas y Paleontológicas del Cuaternario Pampeano (INCUAPA)

Av del Valle 5737, Olavarría (CP 7400)
pamela.ramos@fio.unicen.edu.ar

Introducción

Las industrias textiles han presentado notables problemas medioambientales vinculados principalmente al uso y la gestión del recurso hídrico, siendo sus aguas residuales una de las más contaminantes de los sectores industriales. Estos efluentes contienen compuestos orgánicos resistentes a los procesos biológicos y químicos convencionales requiriendo tratamientos especiales [1]. La tendencia actual se enfoca hacia la implementación de tecnologías de remediación eficaces que logren alcanzar un nivel de degradación suficiente como para reutilizar las aguas tratadas y reducir el consumo de dicho recurso.

Los procesos de oxidación Fenton han sido aplicados con éxito al tratamiento de efluentes industriales que contienen gran cantidad de compuestos químicos, entre los que se encuentran numerosos aditivos y colorantes de uso habitual en la industria textil [2-4]. La reacción Fenton genera radicales $\text{HO}\cdot$ a presión atmosférica y temperatura ambiente cuando se pone en contacto iones Fe^{2+} y H_2O_2 . Los iones Fe^{2+} son producidos habitualmente en su mayoría a partir de FeSO_4 , con la desventaja de la necesidad de la adición continua o en grandes cantidades debido a la no regeneración de Fe^{2+} . En respuesta a esta problemática se comenzaron a utilizar diferentes materiales como fuentes de hierro que tienen la ventaja de ser sólida y magnética facilitando su separación en etapas posteriores al tratamiento [5].

El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento de la Lana de Acero Comercial (LAC) como fuente de hierro en relación al proceso de degradación del efluente textil real utilizando como tratamiento $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$.

Desarrollo experimental

El proceso de degradación del efluente textil se llevó a cabo mediante la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a la LAC (fuente de especies de Fe). Esta última fue cortada en porciones de ca. 5 mm de largo, y procesando las micrografías con el programa ImageJ (30 mediciones) se determinó que son láminas semitubulares de 40,05 μm de diámetro y 7,35 μm de espesor. El H_2O_2 es de calidad comercial con una concentración de 20 mol L^{-1} .

Las condiciones óptimas de tratamiento fueron de 0,247 g L^{-1} de LAC y 0,037 mol L^{-1} de H_2O_2 , obtenidas mediante la aplicación de un diseño compuesto central con un nivel de significancia del 95 %. Con la finalidad de evaluar el comportamiento de LAC en función del tiempo se realizó la cinética de degradación hasta 300 min. A su vez se midió la concentración de Fe^{2+} en el efluente para distintos tiempos de tratamiento.

La caracterización de la LAC se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido y EDX (SEM-EDX). Los cambios producidos en la LAC se observaron mediante SEM-EDX a distintos tiempos de tratamiento.

Resultados

El seguimiento de la eficiencia del tratamiento de degradación se realizó mediante mediciones de DQO en función del tiempo. Se puede observar en la **Figura 1** el mejor ajuste para el caso de la expresión cinética es el de pseudo-primer orden, mediante la representación gráfica de $-\ln(DQO_t/DQO_i)$ vs t a diferentes temperaturas.

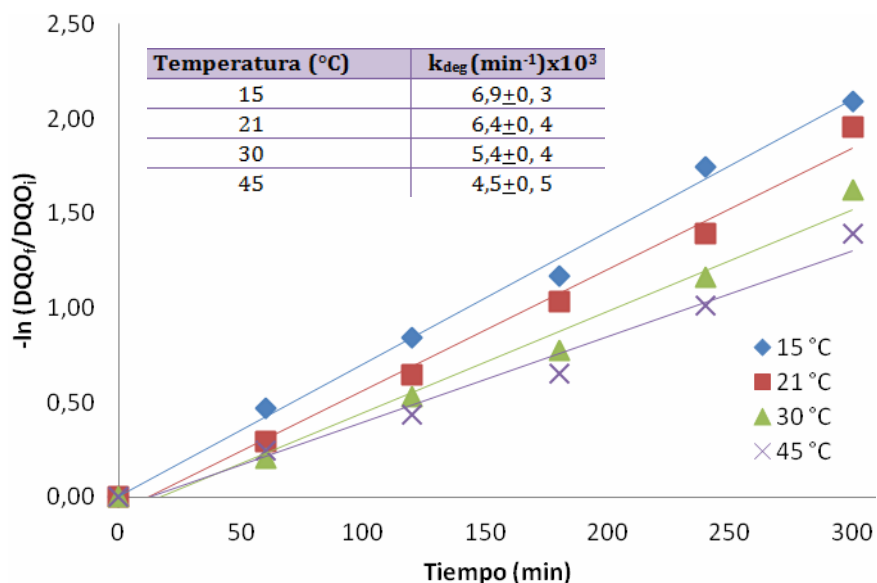


Figura 1. Representación gráfica de $-\ln(DQO_t/DQO_i)$ vs tiempo para diferentes temperaturas del proceso de degradación.

Se puede observar que las mayores degradaciones son obtenidas para temperaturas entre 15°C y 21°C, por lo tanto a continuación se muestra el seguimiento de las especies de hierro soluble y así poder evaluar el comportamiento de la LAC en este sistema.

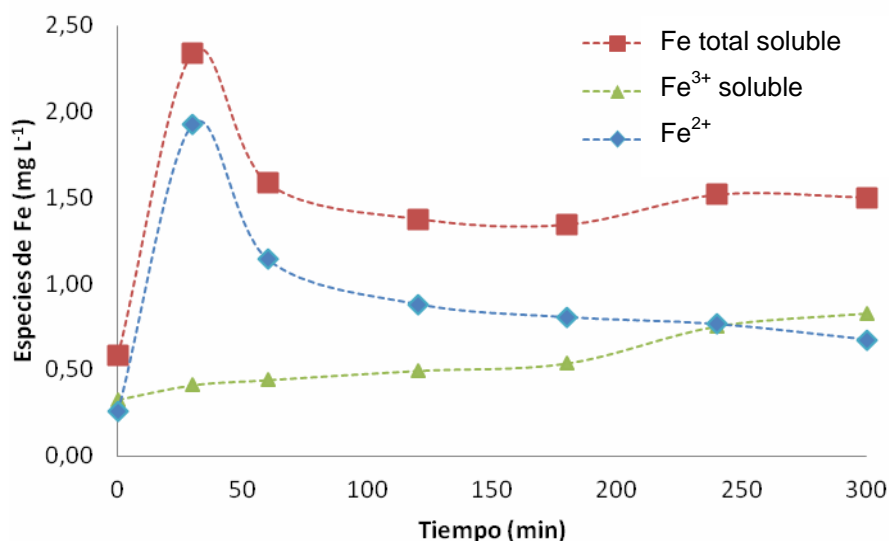


Figura 2. Representación gráfica de Fe²⁺ soluble y Fe total soluble vs tiempo de tratamiento.

Para una temperatura de 15 °C se observa (**Figura 2**) que se produce un máximo de concentración de Fe²⁺ de 1,93 mg L⁻¹ en 30 minutos de tratamiento. La concentración de Fe³⁺ soluble también se midió y se observó que a medida que aumenta el tiempo de degradación la concentración de Fe²⁺ disminuye; debido al consumo del mismo para la producción de radicales HO• y por consiguiente la reducción de la DQO del efluente. A su vez aumenta la concentración de iones Fe³⁺ contribuyendo a la degradación del efluente, generando iones Fe²⁺ cuando está en contacto con el H₂O₂.

A continuación se realizó una evaluación de las micrografías de la superficie de LAC a medida que transcurre el proceso de degradación, para analizar el comportamiento de la superficie y la posible pasivación con óxidos de Fe formados. En la **Figura 3 a), b), c), d) y e)** se muestran las micrografías de la LAC durante el proceso de degradación en condiciones óptimas de operación.

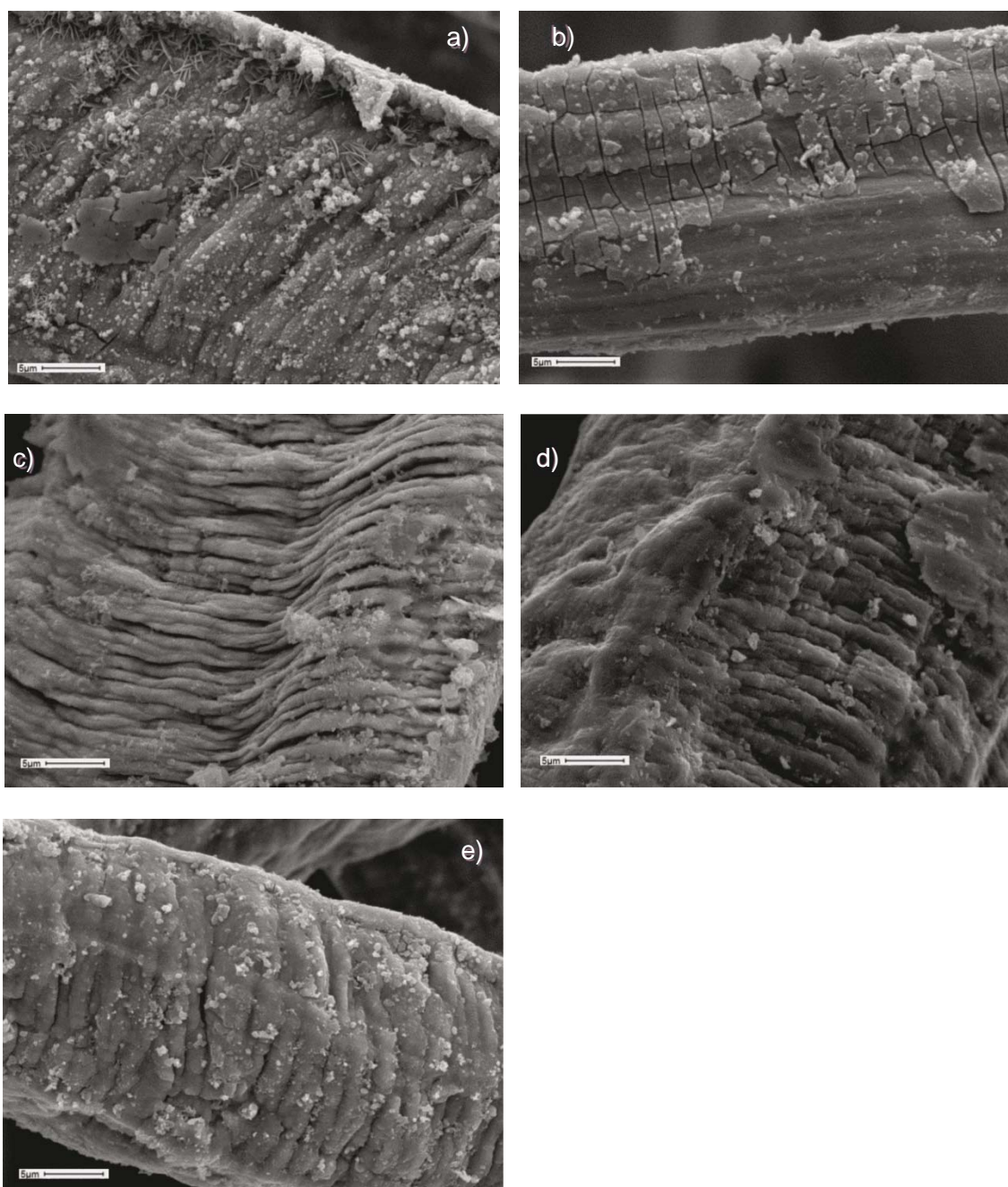


Figura 3. Micrografías de la superficie de la LAC analizada en el punto óptimo a diferentes tiempos de tratamiento, 2000X de magnificación, **a)** 60 min, **b)** 120 min, **c)** 180 min, **d)** 240 min y **e)** 300 min

En la **Figura 3 c), d) y e)** se observa una capa de óxido que cubre la superficie de la LAC en toda su extensión para tiempos de tratamiento por encima a los 180 min. Esto se corresponde a la cantidad de Fe^{2+} medida, debido que a medida que pasa el tiempo no hay un gran aporte de estos iones al sistema sino que sólo se observa un consumo del mismo en el transcurso de la reacción.

El pico de abundancia máxima de Fe^{2+} se observa en la primer hora de tratamiento (**Figura 3 a)** donde la superficie de la LAC no presenta una cobertura uniforme y en algunas partes se puede ver la superficie de LAC sin capa de óxido.

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se puede evaluar el comportamiento de la LAC en el proceso de degradación y correlacionar la concentración de Fe^{2+} en el efluente con los cambios en la superficie de LAC. Se pudo observar una capa de óxido uniforme a medida que transcurre el tiempo de tratamiento, correlacionándolo con la medición de las especies de hierro, demostrando que no hay aporte de los iones Fe^{2+} al sistema luego de los 30 min de tratamiento.

Referencias

1. Manu, B. & Chaudhari, S. (2003). "Decolorization of indigo and azo dyes in semicontinuous reactors with long hydraulic retention time". *Process Biochemistry* 38 (8), 1213–1221.
2. Jiménez Rodríguez, J. J. (2008). *Hacia Un Uso Sostenible de Los Recursos Naturales*. Universidad Internacional de Andalucía: ISBN: 978-84-7993-048-6.
3. Oller, I.; Malato, S. & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). "Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination: a review." *The Science of the total environment* 409 (20), 4141–4166.
4. Gernjak, W. (2006). "Solar photo-Fenton treatment of EU priority substances. Process parameters and control strategies". Tesis doctoral. Universität für Bodenkultur. Viena.
5. Feng, F.; Xu, Z.; Li, X.; You, W. & Zhen, Y. (2010). "Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined fenton oxidation and membrane bioreactor process". *Journal of Environmental Sciences* 22 (11), 1657–1665.

DESARROLLO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS ACTIVAS BASADAS EN GELATINA Y PROTEINA ALGAL

Nadia Stejskal, Josefa F. Martucci, Roxana A. Ruseckaite

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, Av. Colón 10850, 7600 - Mar del Plata, Argentina; 2 Dpto. de Química, FCEYN-UNMDP, Argentina.
jmartucci@fi.mdp.edu.ar

Introducción

Las películas biodegradables se vienen estudiando como una propuesta innovadora para recubrimientos y envasado activo de alimentos. Las películas de gelatina poseen excelentes propiedades de barrera al oxígeno, propiedades mecánicas adecuadas a baja humedad relativa, y tienen potencial como materiales de empaque de base biológica, sin embargo presentan limitaciones debido a su alta absorción de humedad (1). Una manera de resolver este problema es mediante la combinación con otros biopolímeros o el uso de agentes de reticulación. Dado que la actividad antioxidante y antibacteriana de la gelatina es pobre (o nula), la incorporación de sustancias activas naturales o biopolímeros activos en las películas de gelatina está ganando gran interés (2,3). *Spirulina platensis* es un alga verde azulada que tiene un alto contenido de proteínas (60-70%), con propiedades espectrales, antioxidantes y antimicrobianas únicas (4). Por lo tanto, el concentrado de proteínas se puede utilizar para mezclar con gelatina para impartir actividad antioxidante y antibacteriana a las películas resultantes. El objetivo de este trabajo es desarrollar y caracterizar películas de gelatina bovina entrecruzadas con un agente de entrecruzamiento de origen natural con propiedades funcionales mejoradas para su uso potencial como envase activo de alimentos mediante la incorporación de extracto de proteína *S. platensis*.

Materiales y métodos

Materiales. Polvo comercial liofilizado de *Spirulina platensis* (Prima, Argentina). Alginato de sodio (Alginatos Chile SA, Chile). Gelatina bovina tipo B, Ip 5.3, Bloom 150 (GE, Rousselot, Argentina). KIO_4 , NaOH y HCl p.a. (Sigma-Aldrich, USA).

Extracción de proteína algal. El concentrado proteico (PC) se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito por Benelhadj (5).

Obtención del agente de entrecruzamiento. El alginato de sodio oxidado (OA) se obtuvo por oxidación con KIO_4 (6), logrando un contenido de aldehídos de 4.2 ± 0.2 mmol /g OA.

Preparación de las películas. Se preparó una solución proteica al 10% p/V (PC:GE) en buffer pH10. Se incorporó glicerol como plastificante (30%p/p base seca de proteína) y cantidades variables de OA. Se agitó a 500 rpm durante 2h- 40°C. La solución resultante se volcó en capsulas de Petri que se llevaron a estufa para la evaporación del solvente (40°C-24h).

Nomenclatura			
OA (%p/p base seca de proteína)	PC:GE		
	0:10	1:10	2:10
0	M0_0	M1_0	M2_0
5	M0_5	M1_5	M2_5
10	M0_10	M1_10	M2_10

Caracterización de las películas.

Contenido de grupos amino libres (FAG). Se determinó mediante la reacción de la ninhidrina (1).

Materia soluble total (TSM). Se determinó como el porcentaje de materia seca solubilizada después de 24 h de inmersión en agua destilada (1,2).

Actividad antioxidante (RSA). Se determinó como la capacidad de capturar radicales libres DPPH y se expresa utilizando una curva de calibración con ácido ascórbico (AA) como $\mu\text{g AA/g}$ de película (2).

Propiedades ópticas. La opacidad y los parámetros de color en el sistema CIE Lab se determinaron mediante un colorímetro LoviBond RT500.

Resultados y discusión

La incorporación de PC no modifica la naturaleza soluble de los materiales (TSM: 100%, Fig.1), manteniendo la posibilidad de su aplicación como materiales comestibles. El mismo comportamiento se observó en películas de gelatina y ficocianinas de *Arthrospira sp.* (7). La incorporación de 5%p/p OA reduce el TSM y el contenido de FAG (Fig.1) dando evidencia de la eficiencia de entrecruzamiento (1). El análisis de ambos parámetro sugiere que concentraciones $>5\%$ p/p OA solo produce un leve incremento en el entrecruzamiento ya que posiblemente se favorecen reacciones de grupo pendiente (1).

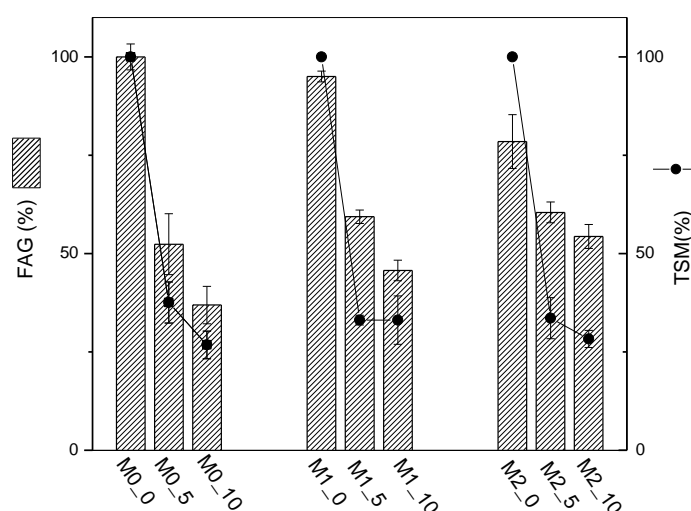


Figura1. Contenido de grupos amino libres (FAG) y materia soluble total (TSM) de las películas

La incorporación de PC a GE modificó significativamente los parámetros de color y transparencia de las películas (Tabla 1, $p < 0.05$). Se produjo un aumento de la opacidad, una disminución de L^* y un aumento de a^* y b^* con el incremento del contenido de PC. Esto podría atribuirse a la presencia de compuestos fenólicos y sustancias coloreadas presentes en PC (7). El aumento en el parámetro b^* con la incorporación de OA, puede asociarse a la coloración generada por la formación de bases de Schiff (1). La reducción de la transparencia con el aumento de OA podría ser una consecuencia de cierto grado de separación de fases, ya informado en sistemas de proteína-polisacárido que se caracterizan por la compatibilidad limitada entre sus componentes (1).

La incorporación de PC produjo un aumento significativo en la actividad antioxidante de los materiales (Tabla 1), debido a la presencia de ficobiliproteínas que poseen capacidad de estabilizar radicales libres (4,7).

Tabla 1. Actividad antioxidante (RSA), espesor, opacidad y parámetros de color (L^* , a^* , b^*) de los materiales

Sample	RSA ($\mu\text{g AA/g}$)	Espesor (μm)	Opacidad (%)	L^*	a^*	b^*
M0_0	21.2 \pm 6.8a	250 \pm 70	10.4 \pm 1.0	91.8 \pm 1.2	-2.0 \pm 0.3	6.1 \pm 2.9
M0_5	nd	320 \pm 40	17.6 \pm 1.3	83.5 \pm 2.0	0.3 \pm 0.1	55.6 \pm 2.3
M0_10	nd	310 \pm 80	23.5 \pm 0.9	75.1 \pm 3.7	13.2 \pm 4.7	66.2 \pm 2.8
M1_0	32.2 \pm 11.8a	356 \pm 40	38.2 \pm 3.6	40.3 \pm 1.5	4.9 \pm 0.6	15.7 \pm 4.3
M1_5	nd	300 \pm 20	57.2 \pm 7.7	39.9 \pm 1.4	9.5 \pm 1.3	18.7 \pm 2.6
M1_10	nd	286 \pm 15	63.1 \pm 3.1	34.8 \pm 0.7	10.6 \pm 0.3	36.1 \pm 3.2
M2_0	121.5 \pm 5.70b	390 \pm 30	48.2 \pm 7.1	34.1 \pm 1.7	6.5 \pm 0.7	24.1 \pm 2.3
M2_5	nd	373 \pm 42	65.3 \pm 1.9	33.6 \pm 1.8	7.5 \pm 0.8	22.2 \pm 2.7
M2_10	nd	353 \pm 40	71.8 \pm 4.5	34.0 \pm 2.9	9.9 \pm 0.6	27.5 \pm 5.2

Conclusión

La combinación de GE, PC y OA permite obtener películas con actividad antioxidante, protección UV y estabilidad en medio acuoso con potencial aplicación en el campo de envasado de alimentos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET y ANPCyT (PICT 2016-1672) por su apoyo financiero.

Referencias

1. Martucci JF, Ruseckaite RA. *J App Polym Sci* 112 (2009) 2166
2. Martucci JF, Neira LM, Gende L, Ruseckaite RA. *Ind Crops Prod* 71 (2015) 205
3. Pereda M., Marcovich NE, Ruseckaite RA, Martucci JF. *Food Hydrocoll* 25 (2011) 1372
4. Chronakis I. *J Agric Food Chem* 49 (2001) 888



5. Benelhadj S, Gharsallaoui A, Degraeve P, Attia H, Ghorbel D. Food chem 194 (2016) 1056
6. Balakrishnan B, Lesieur S, Labarreb D, Jayakrishnan A. Carbohyd Res 340 (2005) 1425
7. Chentir I, Kchaou H, Hamdi M, Jridi M, Li S., Doumandji A, Nasri M. Food Hydrocoll 89 (2019) 715

ANÁLISIS DE LA ETAPA OPERACIONAL DE PURIFICACIÓN INVOLUCRADA EN LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL

Verónica Capdevila, Cristina Gely, Ana M. Pagano

Núcleo TECSE, Depto. Ing. Química y Tec. de los Alimentos - Facultad de Ingeniería,
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNICEN), Av. del
Valle 5737, 7400 Olavarría, Argentina.
Email: verocapdevila@fio.unicen.edu.ar

Introducción

La "Bioenergía", energía que se obtiene de la biomasa, ofrece importantes ventajas tales como las de poder sustituir a los combustibles fósiles sin producir aumento de emisiones que afectan al medioambiente, ofrecer nuevas oportunidades a la agricultura, permitir la eliminación sustentable de desechos orgánicos rurales y urbanos, y además tener un amplio potencial para el desarrollo de pequeñas y medianas industrias, entre otras virtudes [1]. Una de las energías que se generan actualmente a partir de biomasa son los biocombustibles; dentro de esta categoría se encuentra el Bioetanol. Esta bioenergía puede obtenerse por procesos químicos y biológicos agregando valor a diferentes residuos de la industria alimenticia, entre ellos, la cascarilla de arroz y el lactosuero. El proceso mediante el cual se obtiene el Bioetanol a partir de estos insumos consiste de cuatro etapas fundamentales: pretratamiento de la biomasa, hidrólisis, fermentación, separación y purificación del producto deseado [2].

Haciendo foco en la etapa de purificación, la mezcla que se obtiene como producto luego de la fermentación y separación consiste mayoritariamente de etanol y agua. Esta mezcla se caracteriza por formar un azeótropo, por lo cual utilizando técnicas normales de destilación, el etanol sólo puede ser purificado hasta aproximadamente 96 %.

A partir de estas consideraciones, en este trabajo se desarrolló una herramienta de simulación en estado estacionario del proceso incluyendo las etapas de hidrólisis, fermentación, separación y purificación del Bioetanol generado a partir de residuos lignocelulósicos (cáscarilla de arroz) en combinación con lactosuero, que constituirá la base para la optimización de las operaciones involucradas.

Adicionalmente, haciendo uso del modelo de simulación como una herramienta de predicción de resultados obtenidos en función de un diseño experimental, se analizó el comportamiento de variables en diferentes escenarios, con el objetivo de estudiar los aspectos termodinámicos, de diseño y operacionales de la etapa de purificación. Para la columna de destilación del proceso, los resultados compararon con las predicciones de ChemSep™ [3], un software que permite la simulación y análisis de la separación de mezclas por destilación.

Metodología y Resultados

El modelo de simulación del proceso de obtención de bioetanol se planteó sobre una base de 28,89 t/h de biomasa lignocelulósica pretratada (cascarilla de arroz) y 88 t/h de suero lácteo como alimentación al sistema [4-6], abarcando las etapas de hidrólisis, fermentación, separación y purificación.

Se definieron los compuestos hipotéticos no disponibles en la librería del software, las corrientes de alimentación necesarias y las reacciones involucradas en el proceso. Se

seleccionó el modelo termodinámico NRTL para estimar las propiedades de las sustancias presentes, estimándose los coeficientes binarios vapor-líquido mediante UNIFAC. La Fig. 1 muestra el diagrama de flujo completo del proceso.

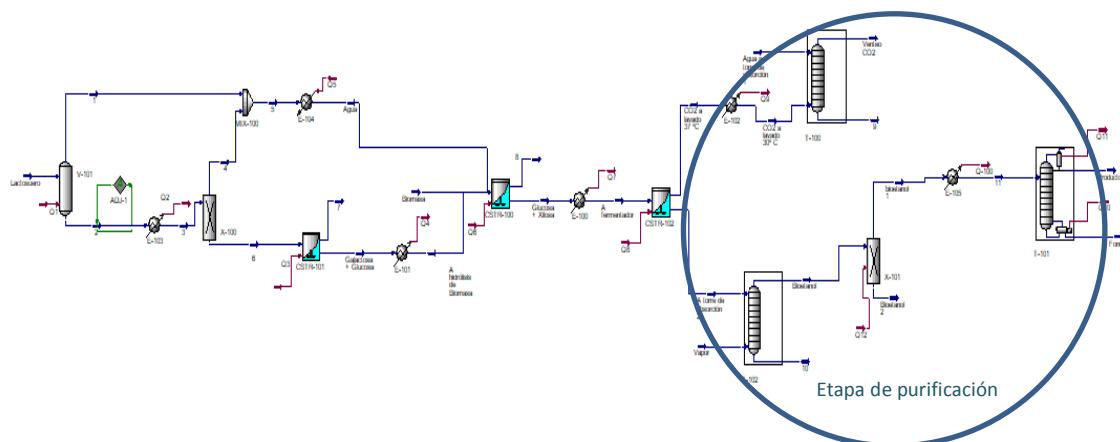


Fig. 1. Proceso de obtención de Bioetanol a partir de cascarilla de arroz y lactosuero.

En la etapa de purificación, se consideró un flujo molar de 200.3 kmol/h, proveniente de la separación como alimentación a la columna de destilación donde se produce la purificación del Bioetanol. Esta corriente fue una mezcla etanol-agua de 92.8% (w/w) de pureza ingresando en la etapa 7 de la columna a 30°C y 101.3 kPa. Se requirieron 13 platos para obtener un flujo molar de 195 kmol/h de Bioetanol purificado con una concentración de 93.2% (w/w) a 78°C y 101.3 kPa. La relación de reflujo fue 1.5. Por otro lado, en el análisis mediante ChemSep™ para idénticas condiciones operativas, de alimentación y modelo termodinámico (Gamma Phi – Gas ideal – NRTL), se obtuvo como resultado una corriente de 164 kmol/h de etanol al 97.4% w/w a 79°C y 101.3 kPa utilizando el método de McCabe-Thiele (Fig. 2). Análogamente a la estimación anterior, se requirieron 13 platos para la columna de destilación, ingresando la alimentación en la misma etapa (7) y con una relación de reflujo de 1.5.

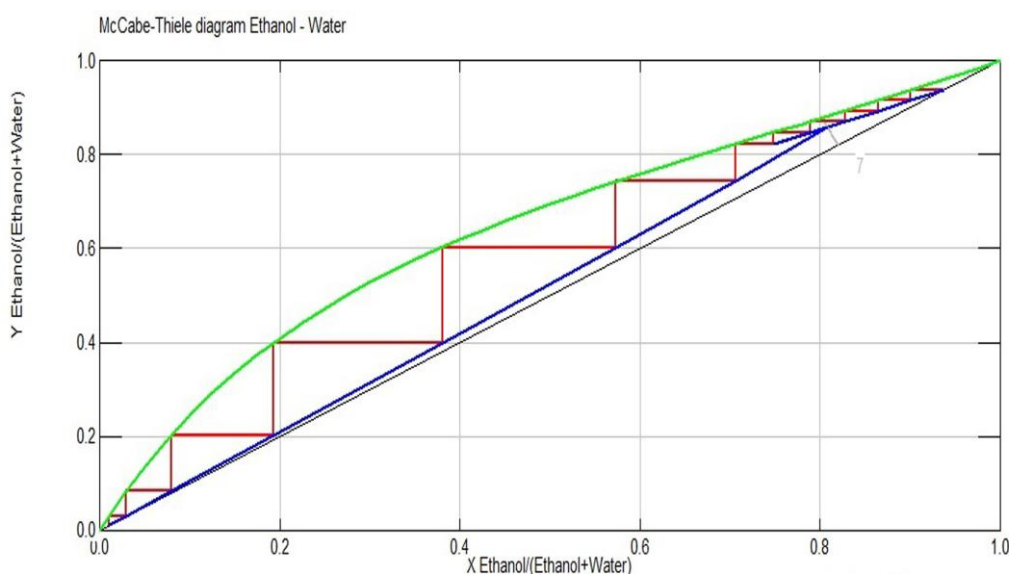


Fig. 2. Método de McCabe-Thiele – diagrama etanol-agua.

Las diferencias en la composición de la corriente de producto purificado se atribuyeron al modelo termodinámico seleccionado, dado que de él dependen los coeficientes de actividad y la constante de equilibrio de fase (involucrados en el equilibrio líquido-vapor), afectando las propiedades termodinámicas. ChemSep™ aproxima resultados utilizando una combinación de modelos termodinámicos ingresados por el usuario razón por la cual se alcanza una composición ligeramente superior a la correspondiente al azeótropo. Por ende, se modificó el modelo termodinámico por (Gamma Phi – Gas ideal – UNIFAC), obteniéndose una disminución en la pureza del bioetanol a 93% w/w atribuible a la expresión compleja y limitaciones en la representación de los datos que posee el modelo UNIFAC.

Los resultados obtenidos en este trabajo son de suma importancia ya que integran la base para el análisis de las propiedades termodinámicas y posterior estudio exergético de la etapa de purificación del proceso de obtención de Bioetanol, requisito necesario para llevar a cabo la optimización desde el punto de vista de la exergía global del proceso.

Referencias

- [1] Samperio, J.I., & Martínez Jiménez A. (2010). Bioenergía. *Ciencia*, 61(2), 30–39.
- [2] Dagnino, E.P., Chamorro, R.E., Romano, D.S., Felissia, F., & Área M.C. (2013). Optimization of the acid pretreatment of rice hulls to obtain fermentable sugars for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, 42, 363–368.
- [3] ChemSep. (2018). ChemSep™ Modeling Separation Processes.
- [4] Arrastúa, M., Capdevila, V., Gely, M.C., & Pagano, A.M. (2016). Bioetanol sustentable: estudio cinético y modelado de la hidrólisis de lactosuero como primera etapa del proceso productivo. *The Journal of The Argentine Chemical Society*, 103(1&2), 1–2.
- [5] Capdevila, V.E., Kafarov, V., Gely, M.C., & Pagano, A.M. (2015). Simulación del proceso fermentativo para la obtención de bioetanol a partir de residuos de arroz. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 6(2), 11–21.
- [6] Capdevila, V., Kafarov, V., Gely, M., & Pagano, A.M. (2016). Valorization of waste food industry for producing second generation bioethanol. *Advanced Materials Research*, 1139, 33–39.

OPTIMIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE PROCESAMIENTO POR EXTRUSIÓN REACTIVA DE MEZCLAS DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES

*Maury S. Hernández**, Tomy J. Gutiérrez, Andrés Torres Nicolini, Claudio J. Perez, Leandro N. Ludueña

[*sabrinahernandezn@gmail.com](mailto:sabrinahernandezn@gmail.com)

Grupo Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP), Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Av. Colón 10850, 7600 Mar del Plata, Argentina.

RESUMEN: Láminas de mezclas de polímeros biodegradables, almidón termoplástico (TPS) y policaprolactona (PCL) fueron preparadas. Una estrategia de procesamiento por extrusión reactiva (ER), sintetizando el TPS and PCL y añadiendo un compatibilizador en el mismo proceso de ER fue desarrollada. Se observó una disminución de las propiedades mecánicas al adicionar el TPS, pero sin cambios significativos en su comportamiento reológico.

INTRODUCCIÓN

Las crecientes preocupaciones ambientales han creado una necesidad urgente de desarrollar nuevos materiales biodegradables con propiedades comparables a los materiales poliméricos actuales y cuyos costos sean equivalentes. Varios autores han demostrado la posibilidad de transformar almidón nativo en productos similares a polímeros termoplásticos [1]. Las principales desventajas del TPS son la sensibilidad de sus propiedades frente a cambios en la humedad ambiente, sus débiles propiedades mecánicas y su susceptibilidad a la degradación térmica durante el procesamiento, por lo cual es conveniente mezclarlo con otro biopolímero para mejorar su desempeño, así preservando la biodegradabilidad de la mezcla final [2]. En este trabajo, la policaprolactona (PCL) ha sido elegida entre los diferentes biopolímeros disponibles comercialmente. Estudios anteriores han demostrado que las mezclas de TPS/PCL son biodegradables y pueden ser procesadas por técnicas convencionales de extrusión [3]. El objetivo de este trabajo fue optimizar las técnicas de procesamiento y la compatibilidad de las fases con el fin de poder incrementar el contenido de TPS en las mezclas manteniendo las propiedades del producto final en los rangos establecidos por la aplicación seleccionada.

EXPERIMENTAL

Materiales: Almidón de maíz ("Distribuidora Dos Hermanos, Argentina"). Plastificante glicerol (99% de pureza, "Química DEM, Argentina"). Compatibilizante anhídrido maleico (MAH, Carlo Erba). Policaprolactona (PCL) FB100 CAPA.

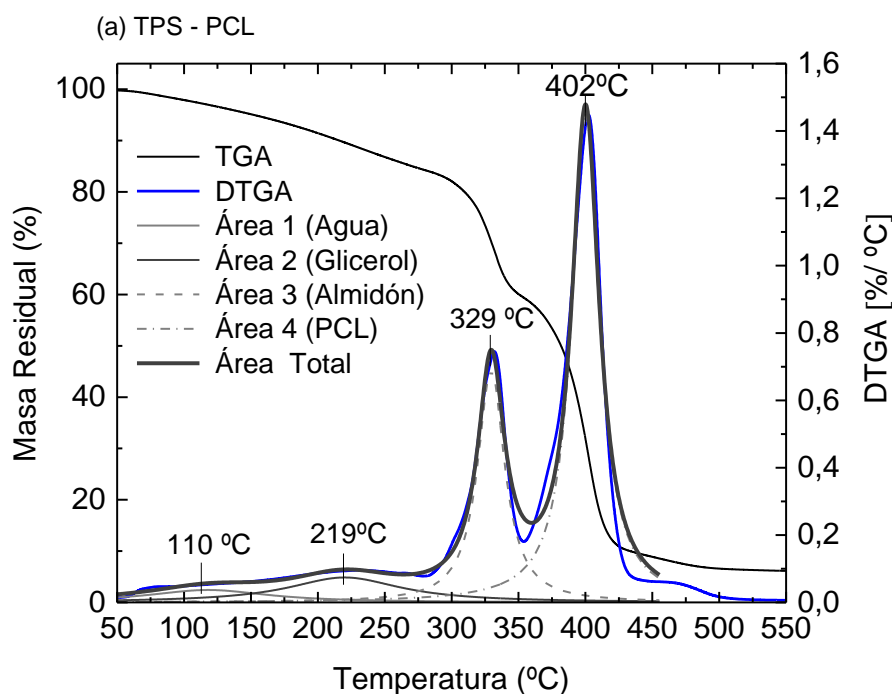
Métodos:

Procesamiento: Las mezclas fueron preparadas en una extrusora de doble tornillo co-rotante con perfiles de temperaturas de 90/100/105/110/120/120 °C que consta de un sistema de alimentación principal donde fueron introducidos los componentes para la síntesis del TPS (almidón nativo 2000g, glicerol 600 g, anhídrido maleico 80 g) y un sistema de alimentación lateral donde se introdujo la PCL. La velocidad de alimentación de ambos sistemas fue de 15 g/min de forma tal de mantener una relación cercana al 50/50% en peso de TPS/PCL.

Caracterización: El desempeño de los materiales fue evaluada mediante ensayos de tracción uniaxial, termogravimetría y reometría de extrusión capilar.

RESULTADOS

A partir del análisis termogravimétrico (TGA) y del análisis termogravimétrico diferencial (DTGA) fueron observados los procesos de degradación térmica en 4 etapas (Figura 1). La primera etapa corresponde a la pérdida de agua, la segunda al glicerol, la tercera al almidón nativo y la cuarta corresponde a la PCL. Una variación significativa en la estabilidad térmica de los componentes con el agregado del compatibilizante no fue observada.



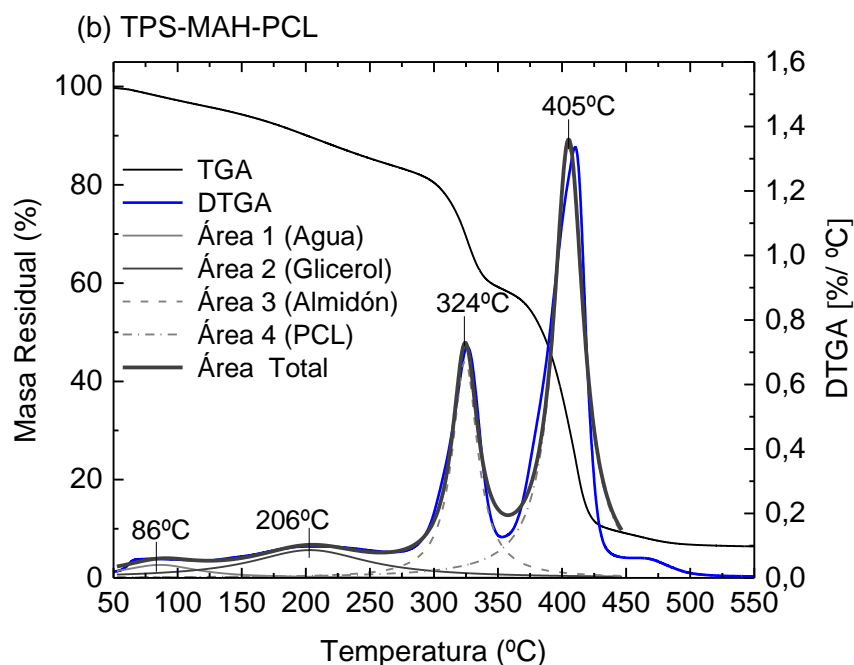


Figura 1. TGA y DTGA de las mezclas: (a) TPS-PCL; (b) TPS-MAH-PCL.

A partir del área total debajo de la curva de DTGA fue calculado el contenido porcentual de cada componente de las mezclas (Tabla 1). El contenido de TPS se calculó como la suma normalizada de las áreas correspondientes al agua, glicerol y almidón nativo.

Tabla 1. Deconvolución de los DTGA para TPS/PCL y TPS/MAH/PCL.

Mezcla	Área (°C*%/°C)					%TPS	%PCL
	Agua	Glicerol	Almidón nativo	PCL	Total		
TPS-PCL	6.4	12.0	26.6	57.1	102.1	44.1	55.9
TPS-MAH-PCL	4.6	15.1	25.3	58.9	103.9	43.3	56.7

En la Figura 2 se muestran las curvas de viscosidad en función de la velocidad de deformación obtenidas mediante reometría capilar. Se puede observar que una vez incorporado el TPS no se producen cambios significativos en el comportamiento reológico de la PCL, lo cual es un resultado positivo desde el punto de vista de la procesabilidad de las mezclas. La incorporación del compatibilizante produjo una significativa disminución de la viscosidad de las mezclas. Las razones de este resultado están siendo actualmente estudiadas por técnicas de microscopía electrónica para el análisis morfológico y mediciones de peso molecular de los polímeros.

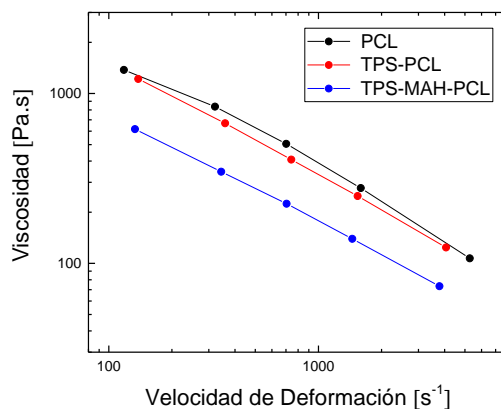


Figura 2. Viscosidad en función de la velocidad de deformación para PCL, TPS/PCL, y TPS/MAH/PCL.

En la Figura 3 se muestran las tendencias obtenidas mediante los ensayos de tracción uniaxial para el módulo de Young; la tensión de fluencia y la elongación a la rotura.

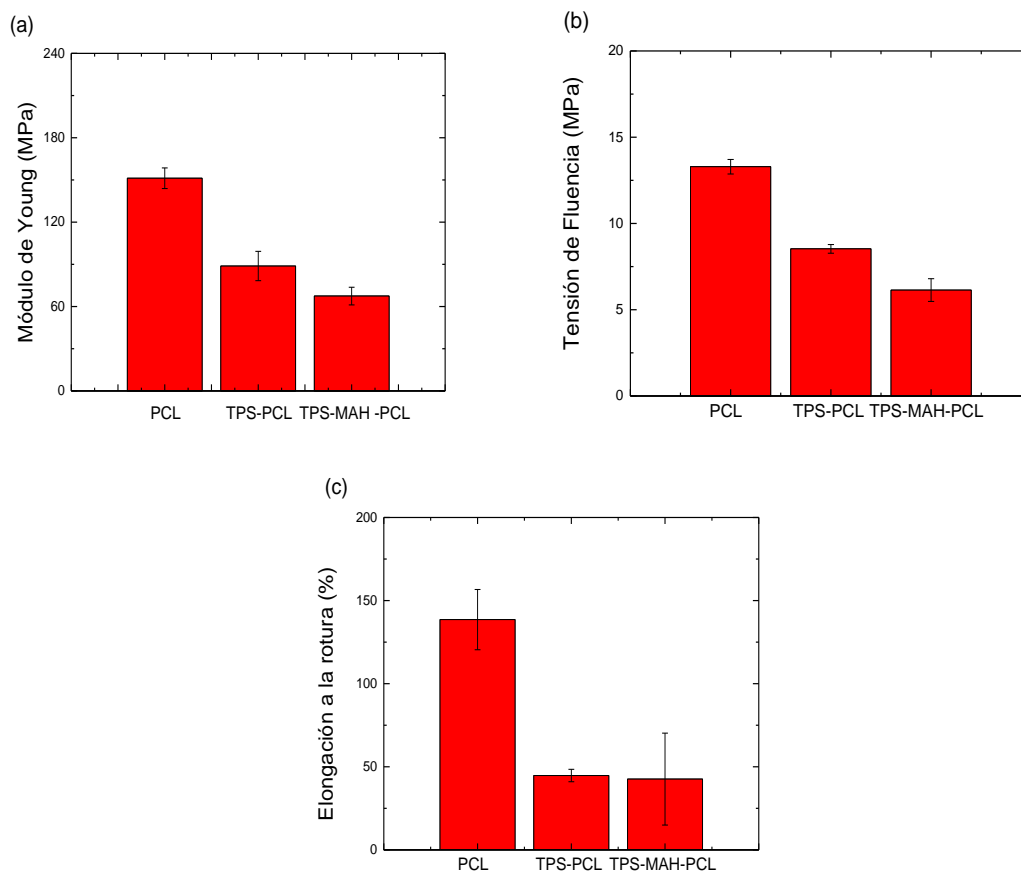


Figura 3. Propiedades mecánicas obtenidas a 62%HR y 26 °C: (a) Módulo de Young; (b) Tensión de Fluencia; (c) Elongación a la rotura.



Una disminución del módulo de Young (Figura 3a) asociada a la presencia de TPS y del compatibilizador (MAH) fue observada. Esta disminución está asociada al menor valor del módulo de Young del almidón termoplástico (39 MPa) [4]. La tensión de fluencia mantuvo la misma tendencia que el módulo de Young. La tensión máxima sólo fue posible obtenerla para TPS/PCL y TPS/MAH/PCL. Con respecto a la elongación a la rotura (Figura 3c) los porcentajes son mayores para la PCL pura, mientras que para las muestras en las que fue incorporado el TPS no existe diferencias entre la presencia o ausencia de compatibilizador.

CONCLUSIONES

El procesamiento de mezclas de TPS/PCL mediante ER fue optimizado. La incorporación del TPS en las mezclas no alteró significativamente las propiedades reológicas de la PCL, siendo esto de sumo de interés en la procesabilidad de las mezclas. Al adicionar el compatibilizante (MAH) una disminución de las propiedades mecánicas y viscosidad de las mezclas fue observada.

REFERENCIAS

-
- [1] Godbillot, L. et al. *Food Chemistry* 2006, 96, 380-386.
 - [2] Averousa, L. et al. *Polymer* 2000, 41, 4157-4167.
 - [3] De Campos, A. et al. *J. Polym. Environ.* 2013, 21, 1-7.
 - [4] Mendes, J. et al. *Carbohydrate Polymers* 2016, 137, 452-458.

SÍNTESIS SENCILLA DE UN CARBÓN MAGNÉTICO PARA REMOVER ARSÉNICO DE AGUAS

Amalia Lara Bursztyn Fuentes¹, Leonel Andrés Long¹, Luciana Montes^{2,3}, Roberto Carlos Mercader^{2,3}, Pablo Maximiliano Arnal¹³

¹Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC). Camino Centenario y 506, Manuel B. Gonnet, La Plata, Provincia de Bs. As., Argentina (C.P: B1897ZCA). bursztyn@cetmic.unlp.edu.ar

²Instituto de Física La Plata, Diagonal 113 y 64, La Plata 1900, Argentina.

³Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, La Plata 1900, Argentina.

1. Introducción:

Los carbones magnéticos han sido propuestos como materiales con potencial para remover contaminantes de aguas [1], como el arsénico [2,3]. Esto se debe a que, por un lado, las partículas de óxidos de hierro han demostrado alta efectividad en la remoción de este contaminante de agua [4] y su incorporación en un material soporte poroso evita problemas de aglomeración de partículas y pérdida de superficie específica [5]. Por otro lado, la propiedad magnética que dichas partículas le proveen al carbón, facilita su separación de la fase líquida luego del tratamiento del agua por medio de campos magnéticos externos, evitando su manipulación directa.

El objetivo de este trabajo es sintetizar, de manera sencilla, un carbón magnético que permita reducir la concentración de arsénico por debajo del límite establecido por el Código Alimentario Argentino (10 ppb) y que pueda ser fácilmente removido del medio acuoso.

2. Materiales y métodos:

2.1 Síntesis del material

A partir de carbón Kon-Tiki [6] se sintetizó el carbón magnético en 3 pasos:

1. Tratamiento ácido con HNO_3
2. Impregnación con solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
3. Tratamiento térmico

Se realizaron tres síntesis independientes de carbón magnético (denominado material A) y un control sin el paso de impregnación con hierro (denominado material B).

2.2 Caracterización de los materiales

Para construir una imagen de la textura del sólido, se realizó porosimetría de mercurio y sorción de N_2 .

En cuanto a la composición, se complementaron las técnicas de análisis elemental y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) tanto con un microscopio electrónico de barrido (MEB) como con uno de transmisión (TEM). Se realizó además difracción de rayos X (DRX).

La identificación y cuantificación relativa de los entornos de Fe (óxidos y fases paramagnéticas) se realizó mediante espectroscopia Mössbauer, mientras que la magnetización de saturación, campo coercitivo, magnetización de la remanencia y

susceptibilidad de alto campo fueron extraídos de ciclos de histéresis tomados con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

Se realizó un ensayo sencillo de remoción de arsénico en sistema estanco para evaluar si el material mejoró con respecto al precursor. Se trabajó con una solución de As(V) de 100 ppb, a 24 horas de contacto, bajo una relación sólido/líquido 5 g/L y a temperatura ambiente (25 °C). En el sobrenadante se cuantificó As(V) utilizando un espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas.

3. Resultados:

A escala nanométrica, se observa que el hierro está presente junto con el oxígeno formando nanopartículas de óxidos de hierro en el carbón (Figura 1). El mapeo con MEB-EDX confirma que están distribuidas homogéneamente en la superficie del material.

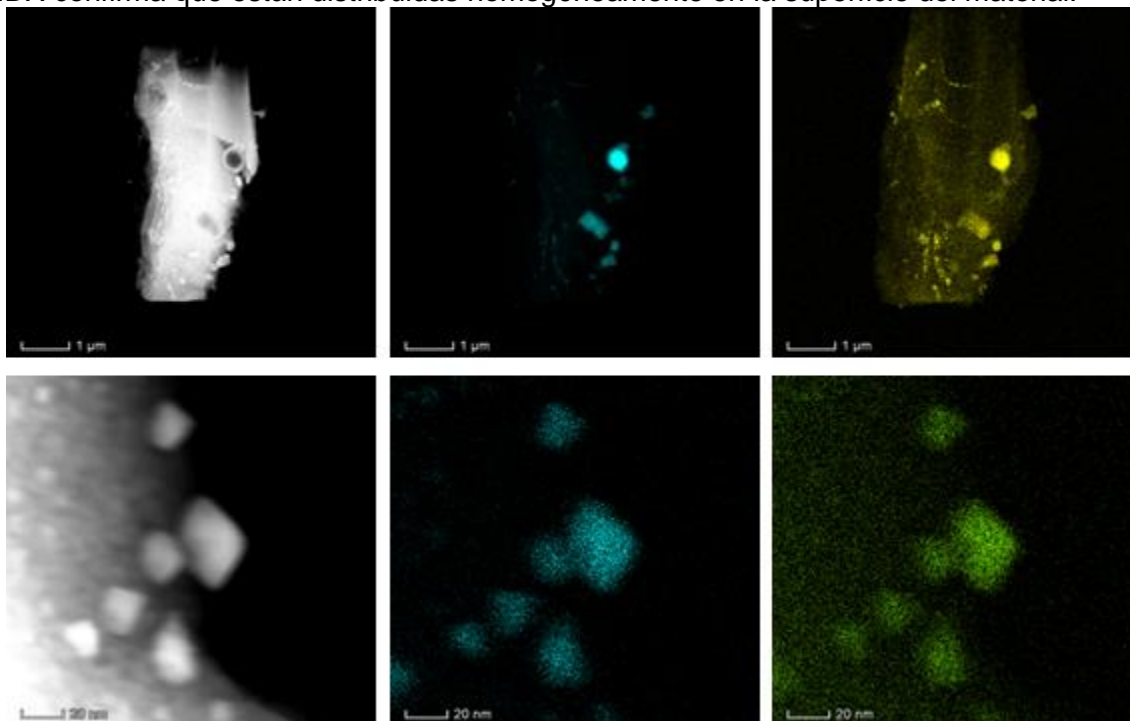


Figura 1. Imágenes STEM y TEM-EDX del carbón magnético. Escalas: 1μm (arriba) and 20 nm (abajo).

El difractograma indica que el carbón magnético pierde los reflejos asociados a CaCO_3 cristalino e incorpora Fe_3O_4 cristalino.

El espectro Mössbauer del carbón magnético revela la formación de magnetita (area relativa espectral de 73%), mientras que el 22 % del área espectral fue asignado a hematita. El restante 5% fue asignado a Fe^{3+} paramagnético (2%) y a una fase magnética no identificada.

Observado las fracciones relativas de cada uno de los sitios asignados a la magnetita, se puede concluir que este óxido presenta una fórmula oxidada $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, con $x=0.22$.

Por su parte, los valores distintos de cero obtenidos para el campo coercitivo y la magnetización de la remanencia indican la presencia de material ferrimagnético, como la

magnetita. La magnetización de saturación resulto de 6.53 ± 0.02 Am²/kg, indicando que podría manipularse mediante campos magnéticos externos.

El material es esencialmente microporoso y muestra una histéresis característica de la presencia de mesoporos. El volumen de micro y mesoporos aumenta con respecto al precursor (Figura 3).

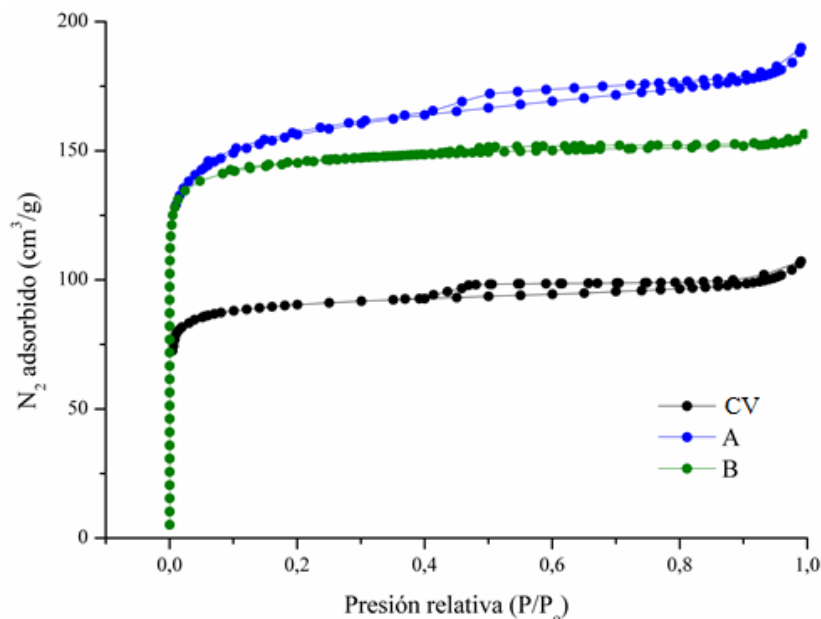


Figura 3. Isotermas de sorción de N₂ del carbón Kon-Tiki (negro), el carbón magnético (azul) y el control sin agregado de hierro (verde).

La remoción de As(V) mejoró con respecto al carbón Kon-Tiki. Bajo las condiciones estudiadas, CV removió $6,9 \pm 0,5\%$ y el carbón magnético $68 \pm 1\%$. Además, el material fue separado de manera exitosa de la fase acuosa con un imán de neodimio.

4. Conclusión:

La síntesis presentada permite obtener carbón Kon-Tiki con propiedades magnéticas sin introducir elementos tóxicos y promoviendo la mejora de algunas propiedades estructurales de interés para la remoción de contaminantes, como la microporosidad. En El carbón puede ser removido de manera sencilla de medio acuoso con un imán de neodimio, facilitando la filtración.

Agradecimientos:

A Y-TEC y a Alberto Caneiro por las mediciones de TEM.

Referencias:

- [1] P. Devi, A.K. Saroha, Synthesis of the magnetic biochar composites for use as an adsorbent for the removal of pentachlorophenol from the effluent, *Bioresour. Technol.* 169 (2014) 525–531. doi:10.1016/j.biortech.2014.07.062.
- [2] S. Wang, B. Gao, A.R. Zimmerman, Y. Li, L. Ma, W.G. Harris, K.W. Migliaccio, Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural



- hematite, *Bioresour. Technol.* 175 (2015) 391–395.
doi:10.1016/j.biortech.2014.10.104.
- [3] Y. Zhou, B. Gao, A.R. Zimmerman, H. Chen, M. Zhang, X. Cao, Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions, *Bioresour. Technol.* 152 (2014) 538–542. doi:10.1016/j.biortech.2013.11.021.
- [4] S. Lata, S.R. Samadder, Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review, *J. Environ. Manage.* 166 (2016) 387–406. doi:10.1016/j.jenvman.2015.10.039.
- [5] M. Zhang, B. Gao, S. Varnoosfaderani, A. Hebard, Y. Yao, M. Inyang, Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal, *Bioresour. Technol.* 130 (2013) 457–462. doi:10.1016/j.biortech.2012.11.132.
- [6] A.L. Bursztyn Fuentes, P.M. Arnal, REPRODUCIBILIDAD DE LA SÍNTESIS DE CARBÓN VEGETAL CON UN DISPOSITIVO NO CONVENCIONAL DENOMINADO HORNO “KON-TIKI,” *J. Argentine Chem. Soc.* 103 (2016).

CARBONATO DE CALCIO BIOGENICO COMO CATALIZADOR EN REACCIONES MULTICOMPONENTES LIBRES DE SOLVENTE

Lizbeth Vargas¹, Sandra Chaparro², Eliana Nope¹, Gabriel Sathicq¹, José J. Martínez², Gustavo Romanelli¹.

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” CINDECA – Facultad de Ciencias Exactas – Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257, La Plata 1900, Argentina. elianronova@gmail.com

²Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Avenida Central del Norte, Tunja, Boyacá, Colombia.

Introducción

La precipitación inducida microbiológicamente (PCIM) puede ser una técnica novedosa para la preparación de materiales que presenten actividad catalítica. El carbonato biogénico es el sólido más conocido y su aplicación más conocida es la biocementación, para extender sus posibles aplicaciones sobre este sólido biogénico se pueden incorporar metales y modificar su estructura, lo que le permitiría ser empelado en reacciones multicomponentes de moléculas bioactivas como 4H-piranos [1-3].

Experimental

En este trabajo se aislaron bacterias con actividad ureásica para obtener carbonato de calcio biogenico y se empleó en la síntesis de 4H-piranos y oxacenos libre de solvente (Figura 1 y 2). El aislamiento de las cepas se realizó según la metodología de Al-Thawadi *et al.* [1]. Para la caracterización molecular de esta cepa se utilizaron los iniciadores universales 27F y 1492R del gen ribosomal 16S. Una vez caracterizada la cepa, se adicionó una solución compuesta por urea y cloruro de calcio hasta alcanzar una concentración de 30 mM para evidenciar la formación de cristales de carbonato de calcio luego de incubación por 48 h. La incorporación de cobre se realizó *in situ* en el proceso de precipitación de CaCO₃ utilizando CuCl₂ como precursor. Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X. La actividad catalítica se evaluó en la síntesis de compuestos 4H-piranos libres de solvente, se estudiaron parámetros como temperatura, tiempo. El seguimiento se realizó por cromatografía líquida de alta resolución HPLC.

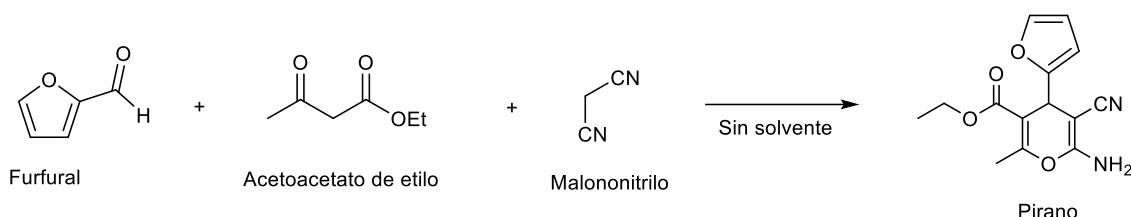


Figura 1. Síntesis de 4H-piranos

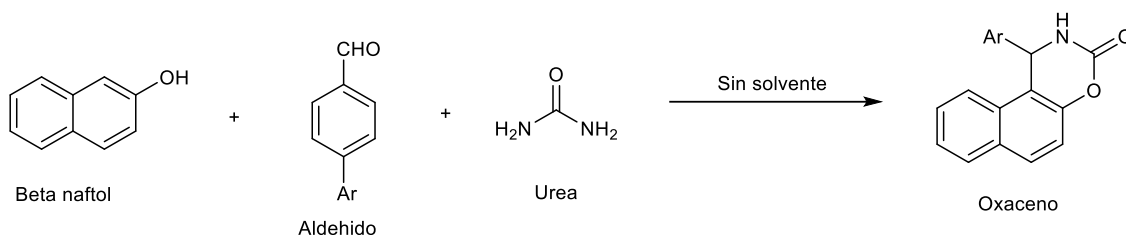


Figura 2. Síntesis de Oxacenos

Resultados

La identificación genotípica de la cepa con mayor actividad ureasica se llevó a cabo por la amplificación de la reacción en cadena de la polimerasa del gen 16S. El árbol de distancia obtenido por el método “*Neighbor Joining*” muestra que la secuencia analizada tiene una identidad del 99% con la especie *Sporosarcina pasteurii*. El rendimiento del CaCO_3 biogénico es superior al 90 % y la incorporación de Cu es muy cercana a la nominal, según los resultados de análisis por absorción atómica.

La incorporación de Cu en bajas proporciones (0,3-0,6 % wt/wt) no modifica sustancialmente la fase calcita obtenida, pero a medida que incrementa la proporción de Cu la fase vaterita de CaCO_3 se hace más evidente (Figura 2). No se evidencia la formación de carbonato de cobre, ya sea por la baja cantidad de Cu incorporado o por la sensibilidad de la técnica.

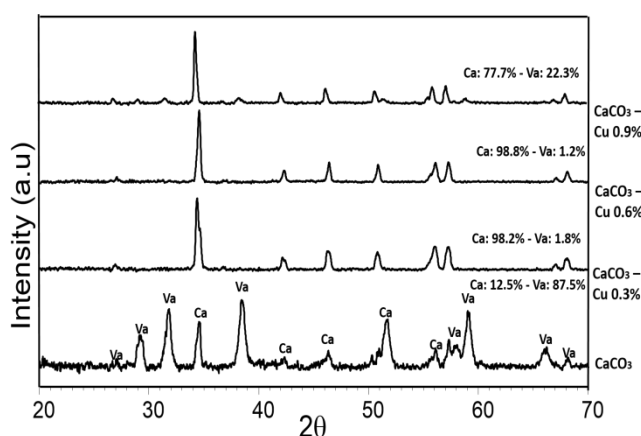


Figura 2. Resultados de difracción de rayos X de los sólidos de CaCO_3 biogénico a distintas proporciones de Cu incorporado. Ca: Calcita y Va: Vaterita

Estos sólidos fueron estudiados en la síntesis de 4H-piranos. La reacción test libre de solvente se estudió con benzaldehído, malononitrilo y acetoacetato de etilo. La incorporación de cobre solo afecta la síntesis en la concentración de 0,9 % y tal parece

que la fase cristalina del CaCO_3 está estrechamente ligada con la actividad obtenida. Las reacciones en solvente afectan el rendimiento y solo conducen a un intermediario de la reacción. Para ampliar la posibilidad de uso de este tipo de sólidos biogénicos se está explorando la síntesis de oxacenos [4-5].

Conclusiones

Carbonato de calcio biogénico puede ser empleado como catalizador en reacciones multicomponente libres de solvente, el efecto de la incorporación de otro metal afecta su cristalinidad y esta estrechamente relacionado con la actividad catalítica obtenida.

Referencia

- [1] T. Bosak, "Calcite precipitation, microbially induced.," in *Encyclopedia of earth sciences series.*, J. Reitner and V. Thiel, Eds. Springer, Netherlands, 2011, pp. 223–227.
- [2] A. U. Charpe, M. V. Latkar, and T. Chakrabarti, "Microbially assisted cementation- A biotechnological approach to improve mechanical properties of cement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 135, pp. 472–476, 2017.
- [3] L. . Rong, H., Qian, C.X., and Li, "Study on microstructure and properties of sandstone cemented by microbe cement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 36, pp. 687–694, 2012.
- [4] S. Stocks-Fischer, J. K. Galinat, and S. S. Bang, "Microbiological precipitation of CaCO_3 ," *Soil Biol. Biochem.*, vol. 31, no. 11, pp. 1563–1571, 1999.
- [5] N. K. Dhami, M. S. Reddy, and M. S. Mukherjee, "Biom mineralization of calcium carbonates and their engineered applications: A review," *Frontiers in Microbiology*, vol. 4, no. OCT. 2013.

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE QUITOSANO Y PVA:
EFECTO DE LA APLICACIÓN DE CICLOS DE CONGELAMIENTO-
DESCONGELAMIENTO**

M. Valeria Debandi⁽¹⁾, Lucie Bouvet⁽¹⁾, Gisela C. Orona⁽¹⁾, Celina R. Bernal^(1,2) y Nora J. François⁽¹⁾

(1) Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles.

(2) ITPN (UBA – CONICET)

Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. Paseo Colón 850. C1063ACV.
Buenos Aires. ARGENTINA
mdebandi@fi.uba.ar

Introducción

El quitosano (Ch) es un biopolímero que se obtiene de la desacetilación de la quitina que es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa. El quitosano es no tóxico, biodegradable y tiene propiedades filmogénicas y antibacterianas que resultan óptimas para su aplicación industrial [1].

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero sintético soluble en agua, biodegradable, no tóxico y con capacidad filmogénica [2].

Las películas preparadas a partir de polisacáridos tienen pobres propiedades mecánicas. El agregado de plastificantes compatibles con el material polimérico permite mejorar la capacidad de elongación de las mismas [3].

El objetivo del trabajo fue preparar películas con mezclas poliméricas Ch-PVA con diferentes composiciones, caracterizarlas con ensayos de transmisión de vapor de agua (WVT), hinchamiento por incorporación de solvente (swelling) y ensayos mecánicos.

Materiales y Métodos

Se utilizaron Ch de peso molecular medio y 85% de porcentaje de desacetilación y PVA 99% hidrolizado y peso molecular medio (Aldrich Chemistry), ácido láctico p.a. (AL) y glicerol 87% (Cicarelli) y agua desionizada (Sistema Simplicity UV, Millipore).

El Ch se disolvió en AL 1% m/v y el PVA en agua desionizada a 90°C.

Los sistemas filmogénicos tienen 3% final de polímero, 0,75% m/m de glicerol en la mezcla total y distinta relación Ch:PVA (100:0, 70:30, 50:50, 30:70 y 0:100). Se utilizó el método de casting-evaporación de solvente sobre placas de polipropileno (relación masa/superficie=230 mg/cm²).

Luego del casting, las placas se colocaron en estufa a 50°C durante 1 hora y luego a 25°C hasta masa constante.

La composición Ch-PVA 30:70 se seleccionó para analizar la influencia de los ciclos de C-D que consisten en colocar las placas a -20 °C durante 24 h y posteriormente descongelarlas a 25 °C durante 1 h. Este ciclo se repitió 3 veces. Finalmente, el sistema se sometió al mismo ciclo de secado ya descrito.

WVT

Se usó el método desecante (ASTM E96:00) con celdas de acrílico de 7,07.10⁻⁴m² de área de transferencia (S) a 25±1°C

Se determinaron la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVT) y la permeancia (P) según (1) y (2):

$$WVT = \frac{(G/t)}{S} \quad (1)$$

$$P = \frac{WVT}{p_{H_2O}^v * (Hr_1 - Hr_2)} \quad (2)$$

G/t: pendiente de la recta del gráfico masa de agua absorbida vs tiempo.

$p_{H_2O}^v$: presión de vapor del agua a 25°C.

Hr₁, Hr₂: Humedad relativa en la celda (0%) y en el exterior de la película (75%)

Swelling

El grado de hinchamiento másico porcentual (Q%) se determinó sumergiendo las películas en agua desionizada a 25 °C. El Q% se calculó con (3).

$$Q_{\%}(t) = \frac{m_{\text{película húmeda}} - m_{\text{película seca}}}{m_{\text{película seca}}} \times 100 \quad (3)$$

Ensayos mecánicos

Se analizó el comportamiento a deformación de los materiales por medio de ensayos de tracción uniaxial sobre muestras tipo halterio en una máquina de ensayos Universales INSTRON modelo 5982 (norma ASTM D 882-02). La velocidad fue 10 mm/min. Se determinaron la tensión de rotura (σ_{rot}) y la deformación a la rotura (ϵ_{rot}).

Resultados y discusión

El swelling de las películas preparadas con las mezclas generó grietas a diferencia de las obtenidas a partir de un solo polímero. El Q% aumentó con el incremento de PVA siendo máximo para la proporción 30:70. (Tabla 1).

Ch:PVA	Q _{60min}
0:100	2,65
30:70	15,45
50:50	10,87
70:30	6,93
100:0	6,67

Tabla 1: Grado de hinchamiento másico

En la Tabla 2 se aprecia que la adición de PVA a la matriz de Ch produce una disminución en la permeabilidad hasta el 20% para la composición 30:70. La película más permeable correspondió a la composición 50:50.

Ch-PVA	WVT (g.h ⁻¹ .m ⁻²)	P (g.h ⁻¹ .m ⁻² .Pa ⁻¹)
0:100	13,0±0,52	(5,45±0,22).10 ⁻³
30:70	12,4±1,08	(5,19±0,45).10 ⁻³
50:50	13,7±0,95	(5,74±0,40).10 ⁻³
70:30	12,8±0,35	(5,38±0,15).10 ⁻³
100:0	15,6±2,02	(6,55±0,85).10 ⁻³

Tabla 2: WVT y permeanza de las películas

Se obtuvo la curva de tensión-deformación para cada película. Para películas de Ch se observó un comportamiento dúctil con un punto de fluencia seguido de un ablandamiento por deformación. Las películas con PVA tuvieron una mayor capacidad de elongación.

Ch:PVA	σ_{rot} (MPa)	ϵ_{rot} %
0:100	42,8±4,3	348,4±6,6
30:70	47,1±5,9	140,3±20,3
50:50	30,1±4,3	78,47±9,8
70:30	30,5±6,5	49,4±7,0
100:0	24,5±4,6	22,69±1,2

Tabla 3: Resistencia a la tracción y deformación a la rotura

Cuando las películas se fabrican con mezclas, el ϵ_{rot} % disminuye a medida que aumenta la concentración de quitosano. El glicerol contribuyó al alargamiento de la película porque reduce las interacciones intermacromoleculares entre las cadenas de polímeros, generando una película más elástica y menos rígida [4]. Las películas de PVA mostraron un elevada ϵ_{rot} (más del 1500% para el contenido máximo de PVA) y una mayor σ_{rot} correspondiente a películas más tenaces y resistentes. La incorporación de PVA en las formulaciones permite obtener películas con propiedades mecánicas mejoradas con respecto a aquellas que solo contienen Ch.

Como consecuencia de los ciclos de C-D aplicados sobre la preparación 30:70 se observó un 35% de disminución en la capacidad de hinchamiento de las películas (Fig.1) lo que podría corresponderse con la existencia de un mayor número de puntos de reticulación en la matriz. Este hecho apunta al logro de una estructura más densa y más organizada debido a un aumento de los puntos de entrecruzamiento físico.

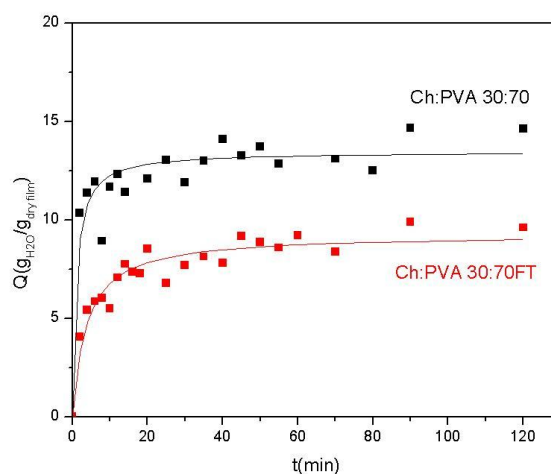


Fig. 1: $Q_{\%}$ en función del tiempo para películas Ch:PVA 30:70 con y sin ciclos C-D

El uso de ciclos C-D provocaría una mayor organización estructural a través de una transición conformacional de desorden a orden, siendo la asociación de tales regiones ordenadas de las cadenas de polímero, el origen del desarrollo de la reticulación[5]. Este efecto reduce la capacidad de elongación de las películas.

Ch:PVA 30:70	Sin ciclos	Con ciclos
$\epsilon_{rot}\%$	140,3±20,3	51,5 ± 1,6
$\sigma_{rot}(\text{MPa})$	47,1 ± 5,9	15,2± 2,3

Tabla 4: Propiedades mecánicas para películas Ch:PVA 30:70 con y sin ciclos C-D

Referencias

- [1] M. Aider, LWT - Food Science and Technology (2010), 43, 837–842.
- [2] S. BahramBahrami, S. S. Kordestani, H. Mirzadeh, ParvinMansoori, Polymer Journal (2003),12, 139-146.
- [3] AgilAbrahama, P.A.Solomanb, V.O.Rejinib, Procedia Technology, (2016), 24, 741-748.
- [4] M. V. Debandi, C. Bernal y N. J. Francois, Journal of Tissue Science & Engineering, (2016), 7(3), 187.
- [5] R. Lapasin, S. Pricl, Rheology of Industrial Polysaccharides, Theory and Applications, Blackie Academic Professional, Chapman& Hall: Glasgow, (1995), 375.

ÓXIDOS MIXTOS NANOESTRUCTURADOS DE CuO-NiO/CeO₂-ZrO₂-Sc₂O₃ PARA SU APLICACIÓN COMO ÁNODOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE IT-SOFC

Lucía M. Toscani^{1,2}, Diego G. Lamas³, Susana A. Larrondo^{1,2}

¹UNIDEF, MINDEF, CONICET, CINSO, J. B. de La Salle 4397, 1603 Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina. *luciatoscani@gmail.com

²Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, UNSAM, Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

³CONICET y Escuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM, Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

Introducción

El desarrollo de ánodos de celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) requiere del uso de materiales cerámicos con elevada conductividad iónica y electrónica y excelentes propiedades redox. En este contexto, el CeO₂ ha sido ampliamente estudiado por su capacidad de intercambiar oxígeno de manera reversible en atmósferas oxidantes y reductoras y por su contribución electrónica en atmósfera reductora debido a la presencia de la cupla Ce⁴⁺/Ce³⁺ [1]. El agregado de ZrO₂ a la red del CeO₂ ha mostrado ser beneficioso debido a que se minimizan los efectos del sinterizado y a su vez se logra una mejora en las propiedades redox y en la actividad catalítica para la oxidación de hidrocarburos [2]. El objetivo del presente trabajo es entonces evaluar los efectos del agregado de Sc₂O₃ al sistema CeO₂-ZrO₂ en el comportamiento redox y la actividad electrocatalítica. Se espera que la incorporación de este dopante aliovalente mejore la conductividad iónica y las propiedades redox del material por generación de vacancias de oxígeno en la red cristalina.

Experimental

Se sintetizaron soportes cerámicos con las siguientes composiciones: Ce_{0,9}Zr_{0,1}O₂ y Ce_{0,9}Sc_{0,04}Zr_{0,06}O_{1,98}, denominadas CeZr y CeZrSc4 por el método de complejación de cationes con ácido cítrico [3]. Se realizó una caracterización morfológica y textural de las muestras utilizando difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Asimismo, se realizaron ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) utilizando la técnica de espectroscopia de absorción de rayos X *in-situ* (XANES) para evaluar las propiedades redox de los materiales obtenidos. Finalmente, el CuO y NiO fueron incorporados al soporte mediante la técnica de impregnación incipiente a partir de las soluciones en etanol de sus respectivos nitratos para obtener cermets de composición: 30 %m/m CuO-30 % m/m NiO/40 %m/m (CeZr ó CeZrSc4). Se realizaron ensayos de TPR *in-situ* por la técnica de espectroscopia de absorción XANES en el borde L₃-Ce de los compuestos metal-cerámicos (cermets) preparados y se evaluó la resistencia de polarización específica (ASR = 0,5.Rp.Ae, con Rp la resistencia de polarización del electrodo y Ae el área del electrodo) de los cermets en configuración de celda simétrica (ánodo/electrolito/ánodo) en atmósfera de metano. Para ello el polvo compuesto por los cermets fue mezclado con un vehículo apropiado (Decoflux WV41), depositado mediante la técnica de película gruesa sobre electrolitos sinterizados de CeO₂-Sm₂O₃ (SDC) y fijado durante 2 h a 950 °C.

Resultados

En la Figura 1a se muestran los resultados de los ensayos de TPR llevados a cabo en atmósfera de 5%mol CH₄/He con la técnica de XANES in-situ en el borde L₃-Ce. Se observa que la muestra CuO-NiO/CeZrSc4 presenta un mayor grado de reducción del Ce que la muestra CuO-NiO/CeZr. Esto indica que, en presencia de carbono en la alimentación, el cermet con escandio en su estructura puede entregar con mayor facilidad el oxígeno de la red, demostrando tener una mayor capacidad para gasificar el carbono sobre la superficie del material. Este comportamiento en un cermet es sumamente beneficioso para su uso como ánodo en una SOFC alimentada con hidrocarburos. En la Figura 1b se muestran las señales de salida del espectrómetro de masas durante el ensayo de TPR en atmósfera de metano. Se observa una marcada diferencia en los perfiles del CO, CO₂ y H₂ de las muestras con Sc frente a las que no contienen Sc en su composición. En el caso de las muestras CuO-NiO/CeZr la intensidad de las señales de los productos gaseosos es menor en coincidencia con el menor grado de reducción del Ce. Por el contrario, en el caso de las muestras de CuO-NiO/CeZrSc4 la intensidad de todos los productos se incrementa, indicando la mayor capacidad del soporte dopado con Sc para entregar el oxígeno de su red para oxidar el combustible.

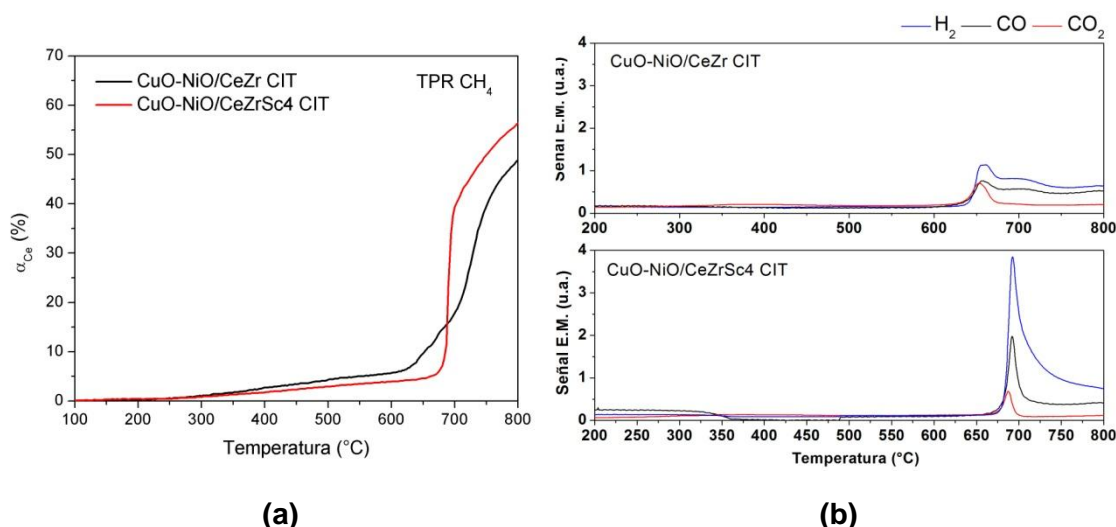


Figura 1: (a) Perfiles de reducción del Ce durante los ensayos de TPR *in-situ* en 5% CH₄/He. (b) Señal del espectrómetro de masas durante los experimentos de TPR.

En la Figura 2a se muestran los resultados de impedancia de los cermets ensayados en atmósfera de 5%vol. CH₄. Allí se observa que ambas muestras presentan un comportamiento similar en todo el intervalo de temperaturas, a excepción de la temperatura más baja ensayada (550 °C), donde se observa un incremento de la ASR en la muestra CuO-NiO/CeZr. En virtud de estos resultados, a bajas temperaturas, el soporte de CeZr parecería ser menos eficiente para oxidar el carbono sobre su superficie, aumentando la resistencia de polarización del electrodo. Para corroborarlo, se procedió a ensayar los soportes con 10% CH₄/He en la alimentación. Es decir, no se adicionaron las fases de CuO ni de NiO al sistema. El objetivo de este estudio fue el de evaluar la contribución exclusiva del soporte a la resistencia de polarización del electrodo. En la Figura 2b se observa que la muestra CeZrSc4 presenta una ASR marcadamente inferior a la muestra CeZr, observándose

incluso un aumento abrupto a 600 °C en la pendiente de la curva de ASR en función de temperatura de esta última muestra. Este efecto podría atribuirse a la menor capacidad de la muestra de entregar oxígeno de su estructura para gasificar las especies carbonosas producto de la descomposición del metano en su superficie. De esta manera, una excesiva formación de carbono podría conllevar a un incremento significativo de la ASR.

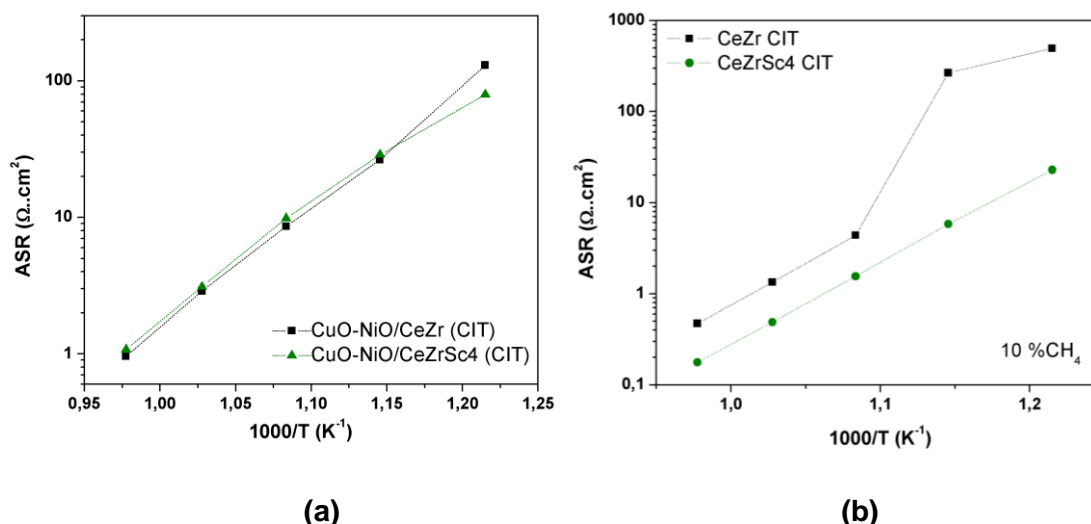


Figura 2: (a) ASR en función de la temperatura medida en atmósfera de 5%mol CH_4/He de los cermetos. (b) ASR en función de la temperatura en atmósfera de 10 %mol CH_4/He de celdas simétricas preparadas con ánodos no soportados de CeZr y CeZrSc4.

Conclusiones

Los resultados de TPR por XANES in-situ en el borde $\text{L}_3\text{-Ce}$ en atmósfera de metano diluido muestran una mayor movilidad del oxígeno en la estructura del material con Sc en su composición promoviendo la liberación de oxígeno capaz de favorecer la gasificación del carbono que pudiera depositarse sobre la superficie del material.

Los resultados de los ensayos de celda simétrica indican una notoria mejoría de la performance electroquímica cuando el sistema es sometido a una atmósfera de metano en donde la formación de carbono es crítica. Esto muestra que el material de CeZrSc4 resulta una alternativa promisoría para su uso como soporte de ánodo de celdas SOFC operadas con hidrocarburos, especialmente en presencia de níquel, sumamente activo para la descomposición del metano.

Referencias

- [1] Giordano *et al.*, *J. Catal.* 193 (2000) 273-282.
- [2] Zimicz, M. G. *et al.*, *Catal. Commun.* 15 (2008) 68.
- [3] Toscani *et al.*, *J. Phys. Chem C* 120 (2016) 24165-24175.

Agradecimientos

Al CONICET por la beca doctoral de la Ing. L.M. Toscani, a la ANPCyT (PICT 2016 No. 1921), al Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil) Propuesta DXAS 20160090.

TAMICES MESOPOROSOS COMO POTENCIALES PORTADORES EN LA-TERAPIA DEL CÁNCER

M.F.Favatela^{1*}, G.Montiel Schneider¹, Natalia Cuello², Griselda Eimer², V.L.Lassalle¹

¹INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

²Centro de Investigación y Tecnología Química (UTN-CONICET) Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

[*florencia.favatela@uns.edu.ar](mailto:florencia.favatela@uns.edu.ar)

Introducción

La morina es un flavonoide que posee múltiples efectos terapéuticos, dentro de los que se destacan su poder como antioxidante, antidiabético, antiinflamatorio, antitumoral, antihipertensivo, antibacteriano, hipouricémico y neuroprotector [1]. Sin embargo posee una gran limitación en cuanto a su potencial aplicación clínica debida a su baja solubilidad en medio acuoso. Se encuentran en la literatura diversos ejemplos que demuestran que drogas tumorales adsorbidas/encapsuladas en nanopartículas poseen mejorar actividad que la droga libre, debido a un mejor delivery intracelular de estas [2]. Por lo que la administración a través de nanotransportadores aparece como una estrategia interesante para conseguir su uso como fármaco alternativo a los tradicionales en patologías oncológicas.

El objetivo de éste trabajo es diseñar un sistema portador de morina empleando materiales mesoporosos como matriz. Para ello se estudió la incorporación de distintas concentraciones de la droga sobre las diferentes matrices mesoporosas del tipo MCM-41, SBA-15 sin modificar y modificados con hierro. Luego de la caracterización estructural de los sistemas sintetizados, se determinó la capacidad y eficiencia de carga de los mismos y se analizaron las cinéticas de liberación de la droga en un medio simulando el fisiológico. El conjunto de datos obtenidos permite inferir la capacidad de estos sistemas como potencial herramienta en la terapia contra el cáncer.

Materiales y métodos

Materiales

Para la síntesis de los tamices moleculares se utilizó, Pluronic P123 (Sigma-Aldrich), tetraetoxisilano (TEOS) (Fluka $\geq 98\%$), bromuro de cetil trimetil amonio (CTMABr) (Fluka), nitrato de hierro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y Morina hidratada comprada a Sigma Aldrich.

Métodos



En base a lo planteado, se sintetizó el tamiz molecular SBA-15 siguiendo el método descrito en la literatura empleando el surfactante Pluronic P123 como agente moldeante en condiciones ácidas [3].

Los tamices moleculares mesoporosos SBA-15 modificados con hierro, se sintetizaron mediante la incorporación directa de la fuente de metal en el gel de síntesis.

El tamiz molecular mesoporoso del tipo MCM-41 fue sintetizado utilizando TEOS como fuente de Si, CTMABr como agente plantilla e hidróxido de sodio 2M (NaOH) para la hidrólisis y ajuste de pH.

Los materiales mesoporosos del tipo Fe-MCM-41 se prepararon por síntesis directa utilizando CTABr como agente plantilla, TEOS como fuente de silicio y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como fuente de hierro.

La adsorción de morina se realizó usando 20 mg de matriz soporte en solución hidroalcohólica durante 24 h a temperatura ambiente. Se extrajeron alícuotas de la solución que fueron medidas por espectroscopia UV/Vis a la λ de 364nm para cuantificar la morina adsorbida en función del tiempo. Se llevaron a cabo distintas adsorciones sobre las matrices soportes con y sin hierro, variando la cantidad de morina (3, 6 y 9mg). En todos los casos se determinó la capacidad y la eficiencia de carga de los diferentes materiales mesoporosos.

Los ensayos de liberación se realizaron a partir de 12mg de material mesoporoso cargado con morina en 25mL de buffer acetato a pH 5 y 37°C para simular las condiciones del entorno tumoral. La liberación de la droga se exploró durante 48hs bajo agitación magnética, tomando alícuotas a diferentes tiempos que fueron medidas mediante UV/Vis a 364 nm.

Resultados

En la figura 1 se comparan los espectros FTIR de morina, de la matriz Fe-M(20) y de la muestra Fe-M(20) cargadas con 9mg de la droga. Se encuentra señalada la región donde se observa la incorporación de la droga a la matriz [5].

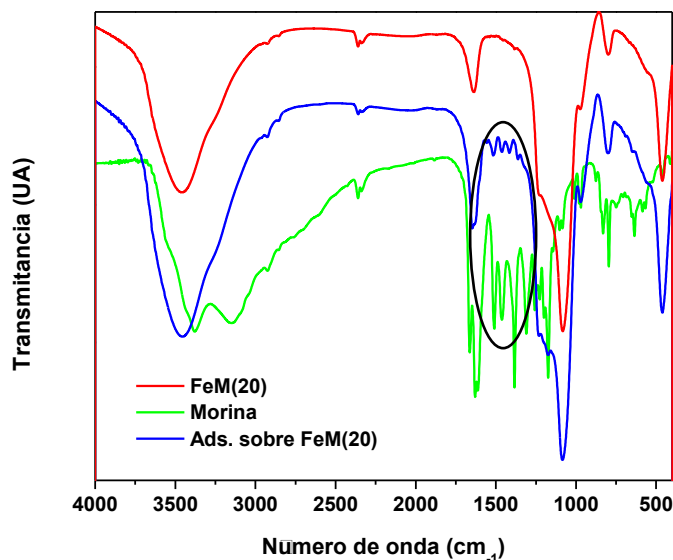


Figura 1. Espectros FTIR de Morina, FeM(20) y FeM(20)-9mg

En la **Tabla 1** se presentan los distintos ensayos de adsorción de morina realizados y se incluyen los valores de eficiencia de carga, expresados como porcentaje de morina adsorbida en relación a la inicialmente agregada, y capacidad de carga que se refiere a los mg de morina incorporados por 100mg de matriz. Los datos revelan que la eficiencia aumenta notablemente al incrementar la cantidad inicial de droga de 3 a 6 mg mientras que permanece constante al emplear 9 mg de droga. Esto sugiere que ha alcanzado una saturación en los sitios reactivos de la matriz disponibles para interactuar con el flavonoide. Empleando la matriz SBA-15 se alcanzan mayores eficiencias de adsorción, probablemente debido a las propiedades del poro, que presentan mayor volumen y diámetro que las de MCM-41.

Tabla 1. Capacidad de carga y eficiencia de carga de morina en las distintas matrices de sílice.

	mg de morina	capacidad de carga (%)	eficiencia de carga (%)
SBA-15	3	3,7	25
	6	23,4	80
	9	37	80
MCM-41	3	4,2	29
	6	21,7	74

	9	33,2	74
Fe-M(20)	6	21,5	71
	9	32,3	72
Fe-S(20)	6	24	80
	9	40,5	90

En el gráfico 1 se pueden observar los porcentajes de liberación de las distintas matrices que fueron cargadas con 6 y 9 mg de morina. Se aprecia que se libera mayor porcentaje de morina en aquellas correspondientes a la adsorción de 6mg respecto a las de 9mg de droga, debido probablemente a la intensidad de las fuerzas que mantienen ligada la morina a la matriz.

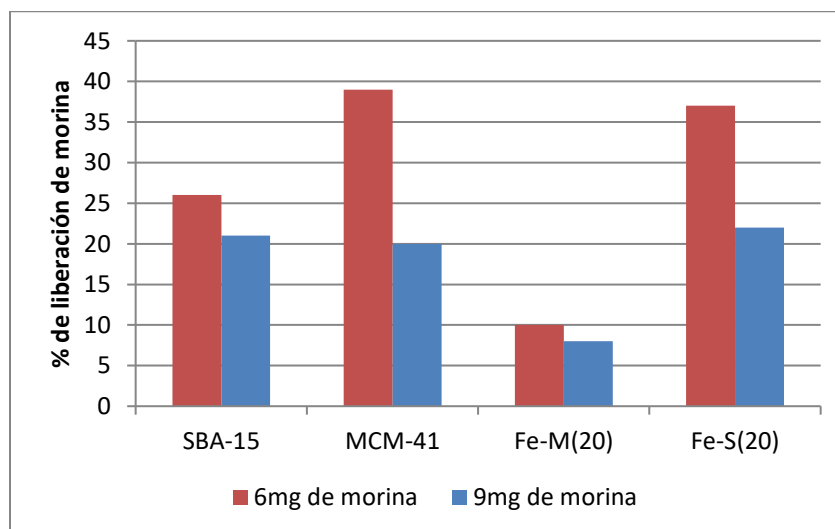


Figura 1. Porcentaje de liberación de morina de las distintas matrices.

Conclusiones

A partir de estos resultados es posible indicar que los tamices moleculares mesoporosos presentan potencial como sistemas de transporte de drogas poco solubles como morina pudiendo ser útiles en terapias oncológicas. Asimismo, se observó que la droga puede ser liberada en un ambiente que simula el entorno tumoral, siendo los porcentajes de liberación comparables a los encontrados en la literatura para otros nanosistemas de transporte.



Referencias

- [1] Anna Caselli, Paolo Cirri, Alice Santi and Paolo Paoli; *Current Medicinal Chemistry*, **2016**, 23, 774-791.
- [2] a) Jangid AK, Agraval H, Gupta N, Yadav UCS, Sistla R, Pooja D, Kulhari; *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, **2019**;175:202. b) Li J, Yang X, Yang P, Gao F; *Nano-Metal Chem.*, **2017**;47:777.
- [3] V. Elías, G. Ferrero, R. Oliveira, G. Eimer, **Microporous and Mesoporous Materials (2016)** 236 218-227.
- [4] N. Cuello, V. Elías, C. Rodriguez Torres, M.. Crivello, M. Oliva, G. Eimer; **Microp.and Mesop.Materials (2015)** 203 106–115.
- [5] Arriaga F, Correa O, Gunther G, Nonell S, Murra F, Olea-Azar C, Morales J; *Plos One* ; **2016**.

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO BAJO LA FORMA DE HIDRURO METÁLICO DE BAJA PRESIÓN DE EQUILIBRIO EN UN SISTEMA DE ENERGÍA RENOVABLE.

Gustavo Andreasen ^{1,2} *, Alejandro Bonesi ^{1,2}, Silvina Ramos ³ y Walter Triaca ¹

¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata-CONICET, La Plata, Argentina

² Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), Argentina

³ Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Félix de Azara 1552, CP 3300, Posadas, Misiones, Argentina.
*gandreasen@inifta.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Una de las tecnologías más prometedoras para almacenar energía es la producción de hidrógeno por electrólisis del agua con fuentes de energía renovables y su posterior almacenamiento[1]. 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 [2]. 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 producido se puede usar para alimentar una celda de combustible PEM de H₂ / Aire y así obtener electricidad de manera eficiente. En este trabajo se estudia el comportamiento de un sistema integrado que consiste en un generador de hidrógeno PEM y un sistema de almacenamiento de hidrógeno a baja presión.

EXPERIMENTAL

El generador de hidrógeno es un electrolizador de agua PEM con una resistencia interna muy baja, que entrega hidrógeno de alta pureza > 99.9999% a un flujo máximo de 1 L min⁻¹ y una presión máxima de 0.8 MPa (presión de corte).

El dispositivo de almacenamiento de hidrógeno consiste en un cilindro de acero inoxidable 304L de 50 mm de diámetro exterior, 2 mm de espesor de pared y 200 mm de largo. Tiene superficies internas y externas de aluminio extendidas para promover la transferencia de calor y aumentar la velocidad de absorción de hidrógeno. Contiene 500 g de aleación formadora de hidruro tipo AB5 (LaNi₅). Las propiedades fisicoquímicas de la aleación formadora de hidruros se obtienen a través de isothermas de presión-composición en un equipo de tipo Sievert. Para los experimentos, el generador de hidrógeno se conectó al contenedor de hidruro metálico mediante un controlador digital de flujo másico calibrado con hidrógeno (Sierra Smart-Trak 2 Series 100). La presión de hidrógeno se midió utilizando un transductor de presión Omega PX603.

La caracterización del dispositivo de almacenamiento durante la carga de hidrógeno consistió en controlar su presión dinámica interna y las temperaturas de la pared externa y en el centro del contenedor para diferentes caudales de hidrógeno. El contenedor se consideró completamente cargado cuando la cantidad de hidrógeno absorbido es de aproximadamente 70 sL, que es su capacidad nominal.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se determinaron las condiciones de trabajo óptimas para lograr la carga completa del



dispositivo de almacenamiento al caudal máximo de hidrógeno suministrado por el electrolizador de agua.

La eficiencia de carga del contenedor de hidruro es una función del caudal de hidrógeno. Para caudales de hidrógeno entre 0.2 y 1.5 L min⁻¹, la carga de hidrógeno alcanza el 100% de la capacidad total del contenedor (70 sL), mientras que a caudales superiores a 1.5 L min⁻¹ se observa una disminución apreciable. Este comportamiento puede atribuirse al hecho de que a altas velocidades de carga de hidrógeno, el efecto exotérmico de la reacción de hidruración comienza a prevalecer, aumentando la temperatura del hidruro metálico en el recipiente y por consiguiente su presión de equilibrio dinámica. Por ello, se alcanza la presión de corte del electrolizador, antes que se logre saturar de hidrógeno la aleación.

CONCLUSIONES

Se construyó un dispositivo de almacenamiento de hidrógeno, que muestra un buen rendimiento para absorber el hidrógeno proveniente de un electrolizador de baja presión que puede suministrar hidrógeno a 1 L min⁻¹ y una presión de 0.8 MPa. En estas condiciones, es posible llenar el dispositivo de almacenamiento hasta su capacidad máxima en 70 minutos, sin utilizar compresión adicional. Este comportamiento satisfactorio se logra utilizando una aleación formadora de hidruro metálico de baja presión de equilibrio y mejorando la transferencia de calor del almacenador, usando aletas disipadoras internas y externas.

REFERENCIAS

- [1] Hosseini, S. E., and Wahid, M. A., 2016, "Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, pp. 850-866. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>
- [2] M. Lototsky a, B. Satya Sekhar a, P. Muthukumar b, V. Linkov a, B.G. Pollet a, "Niche applications of metal hydrides and related thermal management issues" *Journal of Alloys and Compounds* 645 (2015) S117–S122

ÓXIDOS MIXTOS DE Ce-Zr-Sm NANOCRISTALINOS COMO MATERIALES DE ÁNODO DE IT-SOFC

Ma. del Rosario Suarez Anzorena^{1*}, Diego G. Lamas², Susana A. Larrondo^{1,3}

¹ UNIDEF-MINDEF-CONICET, CINSO, J. B. de La Salle 4397, 1603 Villa Martelli, Provincia de Buenos Aires, Argentina. *rosariosuarezanzorena@gmail.com

² CONICET y Escuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM, Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

³ Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, UNSAM, Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Introducción

Los óxidos mixtos de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ son materiales muy estudiados por sus excelentes propiedades catalíticas y electrocatalíticas. Entre sus numerosas aplicaciones como catalizador se puede mencionar su amplio uso en reacciones de oxidación total, oxidación parcial, eliminación de hollín, hidrogenación, deshidratación, oxidación preferencial de CO, entre otras¹.

En las aplicaciones electrocatalíticas, estos materiales se destacan como componentes de ánodos de celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC)²⁻⁴. Estudios realizados en nuestro grupo de investigación, mostraron un muy buen desempeño del sólido $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$ como ánodo de IT-SOFC con hidrógeno como combustible. Sin embargo, los resultados muestran que es necesario mejorar su desempeño aumentando la conductividad iónica del material de ánodo para incrementar la movilidad de iones oxígeno⁵. En este trabajo proponemos, entonces, la inclusión del catión Sm^{3+} en la estructura del $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$ para introducir vacancias de oxígeno en la estructura que permitan producir una mejora en la conductividad iónica y en la movilidad del oxígeno.

Experimental

Se sintetizaron óxidos mixtos de composición nominal $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1$) por el método de complejación de cationes con ácido cítrico. Las muestras fueron calcinadas a 500 °C durante 2h (rampa de calentamiento de 10 °C.min⁻¹). Se denominaron CeZrXSmY , donde X e Y son los porcentajes atómicos de los cationes Zr y Sm respectivamente.

Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos-X (XRD), reducción en H_2 a temperatura programada ($\text{H}_2\text{-TPR}$) y ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Los ensayos EIS fueron realizados sobre una celda simétrica con configuración electrodo/electrolito/electrodo, aplicando una señal sinusoidal de 20 mV de amplitud y frecuencia variable en el rango 1mHz–1MHz. Las mediciones se realizaron en condiciones isotérmicas, en un rango de 750 °C a 500 °C, con saltos de 50 °C en forma descendente, con un caudal humidificado de 7 %vol. de H_2/N_2 (70 ml.min⁻¹, 25°C, 1 atm).

Resultados

En la Fig. 1 se presentan los patrones XRD de las muestras. Se observa que los sólidos son cristalinos, detectándose sólo los picos de Bragg correspondientes a la estructura tipo fluorita del CeO_2 . En el recuadro de la figura se presenta una ampliación de la región correspondiente al pico más intenso de la estructura fluorita. En este recuadro se observa que el pico principal es simétrico y la posición de la máxima intensidad se corre hacia valores menores de 2θ , indicando homogeneidad en

la composición e incorporación del Sm en las posiciones catiónicas de la red fluorita. En la Fig. 2 se grafica el parámetro de red obtenido por el refinamiento de Rietveld y el estimado con la ecuación experimental de Kim⁷ en función del contenido de Sm³⁺,

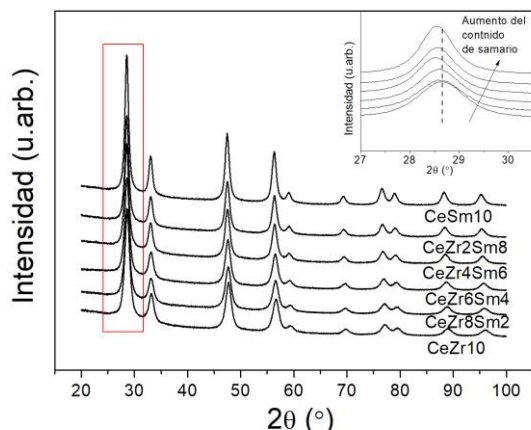


Fig. 1. Patrones XRD de las muestras calcinadas a 500 °C. En el recuadro se amplía el sector correspondiente al pico principal.

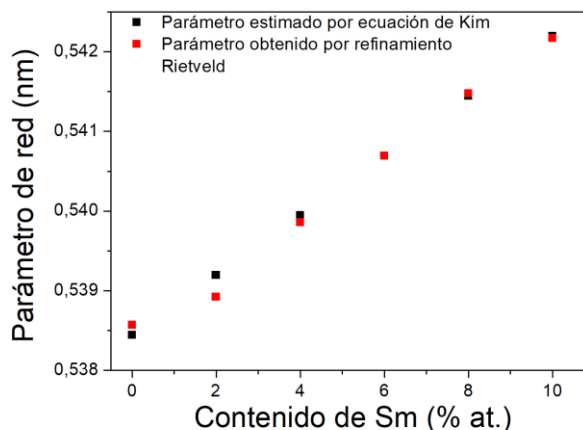


Fig. 2. Parámetro de red en función del contenido de samario.

observándose un excelente acuerdo entre ambos valores y un aumento lineal como se espera del cumplimiento de la ley de Vegard, debido a la incorporación en la red cristalina del catión Sm³⁺ de mayor radio iónico⁸ que el catión Ce⁴⁺ y Zr⁴⁺.

En la Tabla 1 se presentan los valores de tamaño promedio de cristalita (Dv) y de micro deformación relativa de la red, obtenidos por el método de Williamson-Hall⁹, y el consumo de hidrógeno medido en los ensayos H₂-TPR. Se observa que el tamaño de cristalita en todos los casos es nanométrico y que la incorporación de samario en la red cristalina se traduce en un incremento del tamaño de cristalita y en una disminución del consumo de hidrógeno. Sin embargo, no se observan tensiones importantes en la red.

Tabla 1. Resultados del análisis de los patrones de difracción de rayos-X y de H₂-TPR.

Muestra	a (nm)	Dv (nm)	ε (%)	Consumo de H ₂ (mmol H ₂ .mg ⁻¹)
CeZr10	0,5385(7)	6,4	0,04	1,40
CeZr8Sm2	0,5389(2)	6,9	0,08	1,22
CeZr6Sm4	0,5398(6)	6,9	0,05	0,87
CeZr4Sm6	0,5406(9)	8,8	0,09	0,99
CeZr2Sm8	0,5414(8)	8,3	0,04	1,00
CeSm10	0,5421(7)	10,3	0,07	0,77

En la Fig. 3 se presentan los resultados de EIS en 7%vol. de H₂/N₂. Se muestra la resistencia específica superficial (ASR) de los materiales en función de la temperatura. Se observa que, para contenidos de Sm de hasta el 6 %at., el valor de la ASR disminuye para todas las temperaturas, produciéndose un brusco incremento para contenidos superiores. La disminución inicial que se observa con el incremento de la fracción de dopante se origina en la creación de vacancias de oxígeno que mejoran la conductividad iónica del material. El aumento de la ASR con el incremento en el contenido de dopante es habitualmente asociado a la disminución en la conductividad iónica del material debido a procesos de fuerte asociación de las

vacancias de oxígeno con los dopantes y al ordenamiento de las vacancias. De la Fig. 3 se puede observar que la muestra CeZr6Sm4 presenta un mejor desempeño que la muestra sin dopar en todo el rango de temperatura ensayado, siendo el efecto más notable en las temperaturas más bajas. Con el objetivo de comparar estas muestras en una atmósfera más demandante desde el punto de vista electroquímico, se realizaron ensayos en flujo conteniendo 7%vol CH₄/N₂, siendo presentados los resultados en la Fig. 4. En esta figura se puede observar claramente la mejora en la ASR que produce

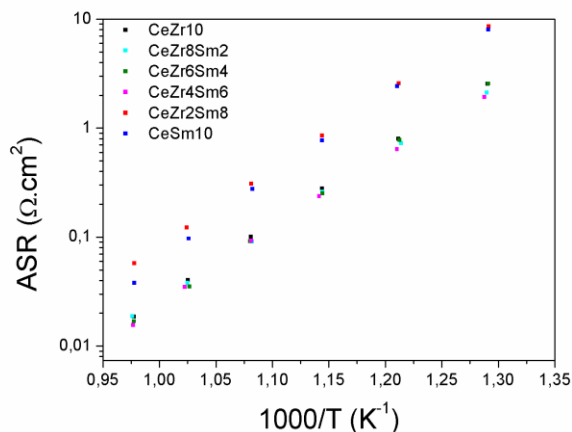


Fig. 3. Comparación de la ASR en función de la temperatura de ensayo para las distintas muestras ensayadas en 7 %vol. H₂/N₂.

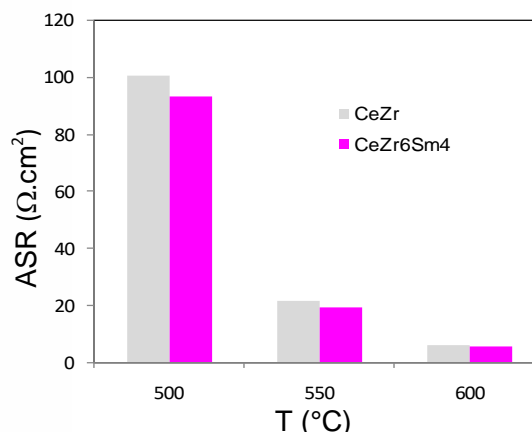


Fig. 4. Comparación de la ASR en la región de baja temperatura, para ensayos en 7 %vol. CH₄/N₂.

la incorporación del dopante en la estructura, siendo el comportamiento de esta muestra muy promisorio para ser utilizado como ánodo de IT-SOFCs alimentadas con metano.

Conclusiones

Los resultados de XRD y H₂-TPR muestran que se ha logrado la correcta inclusión del Sm³⁺ dentro de la estructura del óxido base Ce_{0,9}Zr_{0,1}O₂ mediante el método de síntesis de complejación con citratos. Por otro lado, se observa que la inclusión de este dopante produce mejoras en la conductividad iónica del material especialmente en la región de baja temperatura y en una atmósfera más demandante como la de metano. Los resultados evidencian la potencialidad de estos materiales para mejorar el buen desempeño como ánodo de IT-SOFC mostrado por el óxido de base.

Bibliografía

1. D. Devaiah, L. H. Reddy, S. Park, B.M. Reddy, *Cat. Rev. - Sci. Eng.*, **2018**, 60:2, 177–277.
2. M. G. Zimicz, P. Nuñez, J.C. Ruiz-Morales, D.G. Lamas S. A. Larrondo, *J. Power Sources*, **2013**, 238, 87–94.
3. M. Boaro, A. Pappacena, C. Abate, M. Ferluga, J. Llorca, A. Trovarelli, *J. Power Sources*, **2014**, 270, 79–91.
4. S. Song, S., R.O. Fuentes, R.O., R.T. Baker, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20:43, 9760–9769.
5. M. G. Zimicz, Síntesis y caracterización de óxidos mixtos apropiados para su uso como ánodos de celdas de combustible de óxido sólido, Tesis de doctorado, **2011**.
6. A. Khorsand Zak, W.H Abd. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, *Solid State Sci.*, **2011**, 113, 251–256.
7. D. Kim, *J. Am. Ceram.*, **1989**, 72:8, 1415-1421.
8. R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallog. B*, **1969**, 25, 925-946.
9. G.K. Williamson and W.H. Hall, *Acta Metall.*, **1953**, 1, 22–31.



Agradecimientos

A la ANPCyT (PICT 2016, N° 1921) y al CONICET (beca doctoral de la Ing. Suarez Anzorena).

FORMACIÓN DE BIOFILM DE *BACILLUS SUBTILIS* SUBSP. *SPIZIZZENNI* QUE SINTETIZA MATERIAL POLIMÉRICO DE RESERVA POLIHIDROXIALCANOATO

Mirta E. Galelli, Silvia S. Miyazaki

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Agronomía, Área de Agroalimentos.
San Martín 4453, CABA, Argentina
miyazaki@agro.uba.ar

Introducción

Los biofilms son comunidades microbianas sésiles embebidas en una matriz y están unidas a una superficie, en este caso la interfase líquido aire. Su desarrollo está caracterizado por distintos estados que dependen de la unión, la formación de microcolonias y la maduración. Las comunidades asociadas a superficies son generalmente más ventajosas que las planctónicas, porque se encuentran protegidas de las condiciones ambientales desfavorables. Por otro lado, las bacterias planctónicas alcanzan distintos nichos y los colonizan rápidamente. El intercambio entre los estados sésiles y planctónicos dependen de la interacción con distintas condiciones ambientales, especialmente aireación y agitación.

Muchas bacterias que son capaces de producir polihidroxicanoatos (PHAs) también producen biofilms. La acumulación de PHAs les da a las células bacterianas una mayor resistencia al agotamiento de nutrientes.

Bacillus subtilis subsp. *spizizzeni* es una bacteria GRAS (Generally Recognized as Safe), promotora del crecimiento vegetal (PGPR, plant growth-promoting rhizobacteria) (1), capaz de acumular polihidroxicanoatos. Al usar un biofilm como biofertilizante, con células atrapadas y que hayan acumulado PHAs, las células bacterianas PGPR estarían protegidas contra las condiciones ambientales, lo que lo haría más efectivo como inoculante.

En este trabajo se examinó la influencia de las condiciones de aireación y agitación sobre los dos modos de crecimiento, estudiándose la acumulación de PHAs y la producción de proteasas bajo las distintas condiciones de crecimiento con el objetivo de obtener un biofilm que pudiera usarse como biofertilizante.

Materiales y métodos

Se utilizó *B. subtilis* subsp. *spizizzeni* (cepario AGRAL. FAUBA) crecido en caldo nutritivo con 1% de manitol. El crecimiento se midió a 610 nm. La aireación se modificó por agitación (150 rpm) o por el uso de tapones de silicona o de algodón; el oxígeno remanente se midió con Waterproof DO meter. Los biofilms (BF) se cuantificaron con cristal violeta en una lectora de microplacas Biotek a 570nm. Los PHAs se midieron transformándolos en ácido crotónico y midiéndolo a 235 nm. Se determinó la actividad de proteasa con azocaseína, midiendo a 440nm. Se utilizó el test de students.

Resultados

En condiciones estáticas las bacterias migraron desde el medio líquido hacia la interfase líquido-aire para formar un biofilm y las células bacterianas tienen de esta manera las condiciones necesarias para la formación de PHAs. La fuente de carbono C 6, el poliol manitol, favoreció el crecimiento de las células planctónicas a las 48 h (82 %

mayor), en tanto que la actividad proteolítica fue un 11 % menor y el contenido de PHAs fue un 43 % menor. En condiciones agitadas la presencia de manitol produjo un aumento del crecimiento bacteriano del 92%, siendo la actividad proteolítica un 33 % menor.

En condiciones estáticas se observó un leve crecimiento de la densidad óptica planctónica a medida que se fue desarrollando el biofilm. El contenido de PHAs fue máximo a las 24 h (0,43 g PHAs/DO), decreciendo posteriormente (0,18 g PHAs/DO a las 48 h). En cambio, cuando se partió de un medio con un alta densidad óptica, a medida que el biofilm fue madurando se observó una disminución de la cantidad de células planctónicas en el medio de cultivo (44 % menor), en las células remanentes disminuyó el contenido de PHAs (una disminución del 33%). En cambio, el contenido de PHAs en el biofilm no varió significativamente. Al repetir la eliminación del biofilm, manteniendo las mismas condiciones de cultivo, no se observó una nueva formación de biofilm.

Cuando se modificó la aireación del cultivo durante la formación del biofilm, el aumento de la aireación no afectó la cantidad de biofilm formado, pero disminuyó en un 18 % el contenido de PHAs intracelular en el biofilm.

En agitación en medio aeróbico el crecimiento de *B. subtilis* a las 48 h de cultivo fue mayor que a las 24 h (150 % mayor) pero se redujo la acumulación de PHAs (64 % menor). La reducción de la cantidad de oxígeno en contacto con el medio de cultivo después de las 24 h redujo levemente el crecimiento de la bacteria, pero se observó una menor reducción en el PHAs (43 % menor). Las condiciones de agitación inhibieron la posibilidad de formar un biofilm en la interfase líquido-aire.

Discusión

La presencia de manitol en el medio de cultivo produce un aumento del crecimiento bacteriano y reduce la inducción de las enzimas proteolíticas; probablemente el poliol C6 favorece su metabolismo como fuente de carbono para el crecimiento bacteriano, sin necesidad de degradar los componentes del caldo nutritivo. La presencia de oxígeno en el medio de cultivo en agitación favorece el crecimiento bacteriano por actividad catabólica, pero disminuye la acumulación de PHAs en la bacteria. La formación de biofilm reduciría la dinámica de la velocidad de transmisión de masa del oxígeno al medio de cultivo, lo que podría favorecer la formación de PHAs en las células planctónicas.

Conclusiones

La formación de un biofilm por *Bacillus subtilis* subsp. *spizizzeni* con actividad promotora de crecimiento y la migración de las células planctónicas hacia ese biofilm con acumulación de PHAs, permitiría obtener un biofertilizante adecuado para ser inoculado en diversos suelos. Es necesario que la bacteria con actividad PGPR esté disponible durante un tiempo prolongado para que pueda promover el desarrollo del vegetal, para lo cual debe estar protegida contra las condiciones ambientales de la zona radicular.

Referencia:

1.- Galelli, Mirta E.; Sarti, Gabriela C. and Miyazaki, Silvia S. 2015. *Lactuca sativa* biofertilization using biofilm from *Bacillus* with PGPR activity. *Journal of Applied Horticulture*, 17(3): 186-191.

**ESTUDIO CUALITATIVO DEL INCREMENTO DE LA RESISTENCIA DE PELETS
COMPUESTOS DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ DESTINADOS A LA REMOCIÓN DE FLUORURO
POR INFILTRACIONES SUCESIVAS DEL PRECURSOR DE LA SÍLICE**

Emilio David Gómez Goás¹, Leonel Andrés Long¹, Pablo Maximiliano Arnal^{1,2}

¹. CETMIC, Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CONICET La Plata, Camino Centenario y 506. M.B.Gonnet. cc. 49 cp 1897. Prov. Buenos Aires.

². Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, 1900, La Plata, Provincia de Buenos Aires, República Argentina.

e-mail de contacto: arnal@cetmic.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Debido a su elevada superficie específica y a que facilitan la transferencia de materia desde el seno de la solución, los materiales nanoestructurados y con estructura jerárquica de poros son útiles en la remoción de contaminantes de agua.

La incorporación de circonio, que posee afinidad por el fluoruro, en los materiales nanoestructurados permite una remoción selectiva de contaminantes del agua.

En un trabajo previo, desarrollamos la síntesis de pelets de óxido de circonio con una vía de síntesis con dos moldeados sucesivos

Sin embargo, esos pelets compuestos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ tuvieron una baja resistencia mecánica manifestada por la destrucción de los pelets durante los ensayos en sistemas estancos que pretendían remover contaminantes de agua. Así, los pelets resultaron inadecuados para la remoción de contaminantes de agua.

Atribuimos la baja resistencia mecánica de los pelets a un relleno parcial de los poros del molde carbonoso en el primer paso de la síntesis. Por eso, planteamos como hipótesis de este trabajo que existe un número mínimo y suficiente de repeticiones de los procesos de infiltración del precursor de carbón que permite infiltrar de manera completa los poros del carbón. Además, probamos el material obtenido en la remoción de fluoruro de agua en sistema estanco.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para optimizar el llenado de los poros con TEOS, realizamos 5 infiltraciones sucesivas; para determinar el grado de infiltración, usamos como indicador la pérdida de masa del material.

Cada infiltración consistía en poner en contacto una masa inicial de pellets carbonosos con la solución de TEOS en atmósfera amoniacal durante 24 horas. Luego de cada infiltración calcinamos los pellets y pesamos la masa final. Con la masa inicial y final calculamos el % de pérdida de masa para cada infiltración. Cuando el % de pérdida de masa sea constante estaremos en la condición de máximo llenado del pellet

carbonoso con TEOS. Para evaluar en qué infiltración se alcanzaba un % de masa constante, utilizamos un análisis de varianza (ANAVA) y un Test de Tukey con ($\alpha=0.05$), comparando los valores de las pérdidas de masa y, por otro lado, comparando pares de valores para determinar si había diferencia significativa, contrastando la variable “% de pérdida de masa” con el factor “N° de infiltraciones”.

Posteriormente, realizamos la prueba cinética de remoción de Fluoruros utilizando el material con 5 infiltraciones compuesto de $\text{SiO}_2/\text{Zr}(\text{OBU})_4$. Con base en la formación de material sólido desgranado de los pellets durante estos experimentos de cuatro horas, determinamos cualitativamente la resistencia mecánica de los pellets.

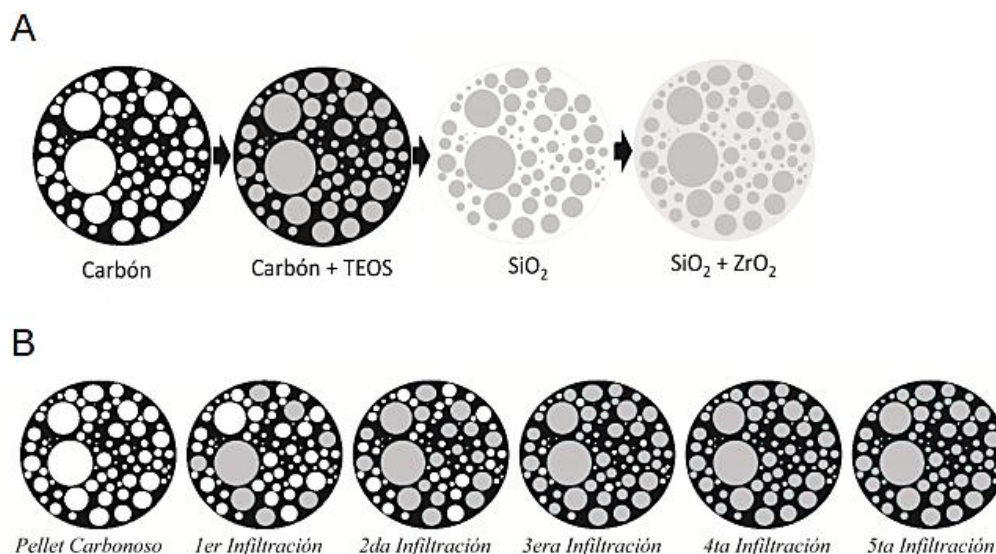


Figura 1. Esquema de la síntesis de pelets compuestos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (A) y del llenado de los poros del carbón con infiltraciones sucesivas (B).

RESULTADOS

Optimización de la infiltración

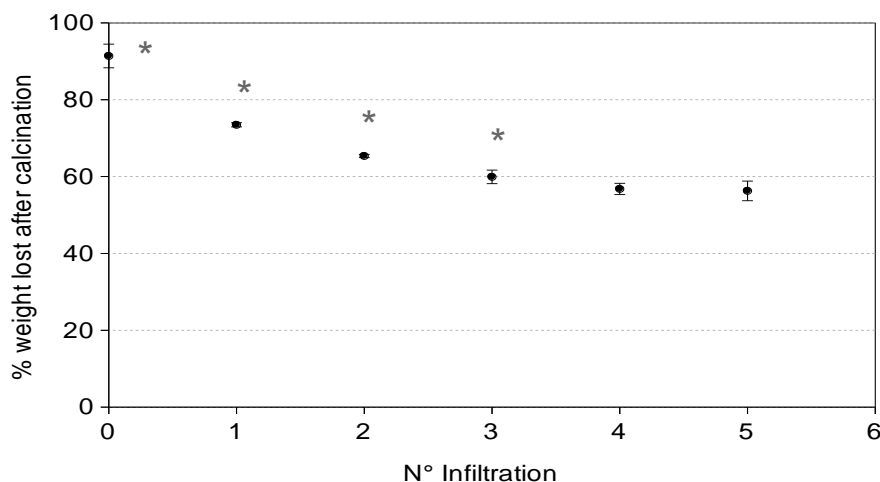


Figura 2. % de pérdida de masa del material luego de la n-ésima infiltración con TEOS vs. número de infiltraciones (* = diferencia significativa de todos los demás valores, $p < 0.05$; barras de error indican desviación estándar).

Remoción de fluoruro

Los pelets obtenidos por cinco infiltraciones resistieron mecánicamente el experimento en sistema estanco con que estudiamos la remoción de fluoruro. A las cuatro horas de iniciado el experimento en sistema estanco, la concentración de fluoruro se reduce aproximadamente un 15%.

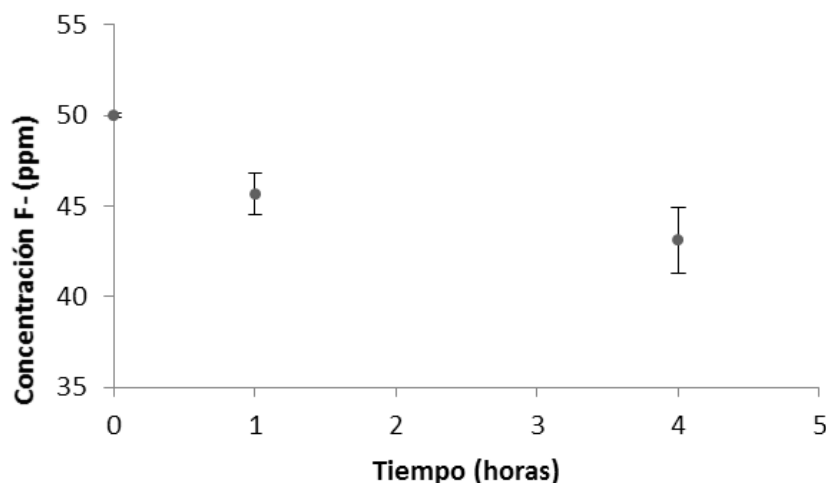


Figura 3. Cinética de remoción de fluoruro en sistemas estancos con agitación. La relación sólido-líquido fue de 10 g/L, la concentración inicial de fluoruro fue de 50 mg/L y la temperatura fue de 25°C. Las barras de error denotan la desviación estándar de las muestras (n=3).



A FUTURO

En vista de los resultados obtenidos, continuaremos investigando la remoción de fluoruro por aquellos pelets obtenidos con un número menor de infiltraciones y determinaremos su resistencia mecánica de manera cualitativa en principio como hicimos en este trabajo.

CONCLUSIONES

Repitiendo las infiltraciones del carbón vegetal poroso, logramos obtener pelets compuesto $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ con mayor resistencia mecánica que el material con una única infiltración que permite realizar los ensayos en sistema estanco. Este es un avance importante. No obstante, los pelets con cinco infiltraciones mostraron una baja capacidad de remoción de fluoruro en las condiciones experimentales exploradas.

REFERENCIAS

Gómez Goás, E. D., Long, L. A. and Arnal, P. M. (2018) 'SÍNTESIS DE PELLETS DE ZrO_2 POR MÉTODO DE DOBLE MOLDEADO', *3er Simposio sobre Adsorción Adsorbentes y sus Aplicaciones*. Neuquén, p. 29.

Long, L. A. and Arnal, P. M. (2016) 'OBTENCIÓN DE CARBÓN POR MEDIO DE UN MÉTODO SENCILLO A PARTIR DE BIOMASA Y RECURSOS LOCALES', in *The Journal of The Argentine Chemical Society*. Buenos Aires (Argentina).

**MEJORA DE LA CALIDAD DE VIDA EN UNA COMUNIDAD WICHI A TRAVES DEL
ANÁLISIS DE LA RELACION CONSUMO/ DEMANDA DE AGUA**

Guido Marchese, Susana Boeykens, Néstor Caracciolo, Cristina Vázquez, Luis
Fernandez Luco.

Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Av. Paseo Colón 850,
C1063ACV CABA

guidopmc@gmail.com

Introducción

En la provincia de Formosa, cerca del Chacho impenetrable, se encuentran algunas comunidades Wichi. La palabra "Wichi" significa "pueblo" o "gente", aunque en un comienzo los españoles los llamaban "matacos" lo cual significa animal de poca monta, o sin importancia. Hoy en día se encuentran en una situación de indigencia extrema, viviendo de la caza y pesca, y realizando artesanías de figuras talladas en madera (encastres de palo santo y quebracho en su mayoría) así como también tejido de piezas de caraguatá. También son víctimas de la propaganda política y el clientelismo: durante elecciones, distintos partidos les regalan remeras con el fin de llevarlos a votar. Se ubican en Salta, Formosa y Chaco, así como también en Bolivia y Paraguay.

A partir de la colaboración en un equipo de trabajo del proyecto de extensión universitaria y la participación en el proyecto UBACYT "surgió la necesidad del cálculo y dimensionamiento del sistema de provisión de agua segura.

La metodología de dimensionamiento de instalaciones, a diferencia del procedimiento habitual en que se apoya en un consumo medio por habitante, que luego se extrapola a datos estadísticos, no puede emplearse en estos casos. En consecuencia, fue necesario diseñar otra metodología ad-hoc.

Surgió entonces la pregunta ¿cómo se calcula este consumo para una tribu Whichi? ¿Son válidos los procedimientos habituales? ¿El consumo medio, no depende también de la disponibilidad del bien?

En el diseño de instalaciones, la oferta se determina en función de la demanda, y se adecuan las dimensiones y recursos para los consumos futuros estimados que incluyen incremento de población y cambios tecnológicos.

En estas condiciones, cuando la oferta es muy alta, la demanda se acomoda de cierta forma que se comienza a consumir una cantidad mayor a lo habitual. Si la oferta es muy baja, la demanda se acotará para adecuarse convenientemente, pudiendo, en algunos casos, no satisfacer necesidades mínimas

El objetivo general de este trabajo fue determinar la incidencia de la oferta sobre la demanda en bienes de uso y el impacto sobre el uso eficiente de los recursos, con especial énfasis en el agua "segura".

Desarrollo

Para ciertos consumos, como el del agua potable, hay dos métodos que se utilizan para saber la cantidad que consumirá una población: prescriptivo o prestacional. El primero se basa en datos estadísticos de la población a abastecer, variando la oferta en el tiempo en función de la demanda estimada. El segundo, se apoya en una sistematización de las condiciones que determinan el consumo, como por ejemplo el clima y el nivel socioeconómico de los usuarios.

Con estos métodos y los valores de consumo previamente expuestos nos encontramos frente a distintas situaciones; diferencias de consumo inmensas entre distritos separados por pocos kilómetros de una misma ciudad como lo es Lima, o poblaciones con claras diferencias de consumo de agua que tiene un clima y una situación socioeconómica similar (como lo son Buenos Aires y Madrid).

Otro aspecto que se debe considerar es la influencia de la tecnología en el consumo. Los artefactos eléctricos han superado la calificación A y fue necesario introducir A+ y A++. Lo mismo ocurre con los electrodomésticos de lavado: consumen menos que las operaciones manuales equivalentes.

El impacto sobre el ambiente es claro y en la actualidad el uso de los cerramientos con Doble Vidriado Hermético (DVH) es un recurso habitual y se han desarrollado normas y códigos que apoyan y promueven este cambio.

Estos cambios de paradigma llevan a proponer nuevas metodologías para el dimensionamiento de instalaciones que contemplen el cuidado de los recursos y la reducción del impacto ambiental.

Para alcanzar los objetivos propuestos, se propone una metodología compuesta por investigación bibliográfica, trabajo de campo (encuesta y visita a comunidad Whichi) y trabajo de gabinete. Los aspectos que se analizan en cada caso se enlistan a continuación:

- a) Investigación bibliográfica, relacionada con:
 1. Filtros reciclables y su eficiencia
 2. Condiciones del agua segura
 3. Cálculo de impactos ambientales asociados con electrodomésticos
 4. Hábitos de consumo de las comunidades Wichi.
 5. Consumos de agua típicos (datos mundiales)
- b) Trabajo de campo
 1. Encuesta de hábitos de consumo y tecnologías asociadas a los habitantes de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires.
 2. Comunidad Whichi, Formosa (viaje realizado con la ONG llamada "Hoy por Vos"), con el objetivo de entregar filtros a las comunidades, realizar un relevamiento topográfico, censal y estructural de la zona, y también conocer y estudiar los hábitos en el consumo de agua.
- c) Trabajo de gabinete para la sistematización de la información y propuesta de nuevos paradigmas de consumo eficiente. Cálculo de los impactos directos e indirectos.

Resultados

Luego de todo lo analizado, llegamos a las siguientes conclusiones para poder disminuir el consumo de agua potable, evaluando distintos factores:

- Socioeconómico: se considera que es el factor que más sensibiliza la dotación a entregar a una población
- Educación:
 - comunidades que hayan tenido fuertes crisis hídricas
 - Desalentar el uso indiscriminado e inútil de lavar cosas materiales (veredas, autos, etc.) con agua potable es esencial.
 - Cerrar la canilla al lavarse los dientes ahorra hasta 20 litros por día
 - Ducharse en no más de 5 minutos. Duchas más largas equivalen a 200 litros o más
 - No prender la ducha caliente para calefaccionar el baño
 - Utilizar aguas de lluvias para el riego de jardines
- El desarrollo de tecnologías reduce considerablemente el consumo de agua:
 - Lavavajillas y lavarropas ahorran hasta 50 litros por día
 - Inodoros con doble descarga ahorran hasta 35 litros por día
- Las prácticas que “tocan el bolsillo” usuario reducen el consumo:
 - el uso de medidores de agua potable.
 - Concientizando que, aunque el agua no se pague mediante un medidor, sí se gasta energía en la bomba.
- Promover que se multe el uso indiscriminado e inútil de lavar cosas materiales (veredas, autos, etc.) con agua potable

Conclusiones

Este trabajo demuestra cómo es posible efectuar una transición desde los modelos “estadísticos” habituales a otro basado en las demandas efectivas, pudiendo identificar la zona de consumo de confort eficiente. Por encima de este consumo, ocurre un derroche que debe evitarse porque atenta contra el desarrollo sostenible.

Tanto la educación hacia la motivación y toma de conciencia como la disponibilidad tecnológica son herramientas válidas para tender a un consumo eficiente, jugando el estado un papel determinante en esas campañas de adecuación tecnológica y formación del ciudadano.

Referencias

- <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/geos/is.html>
- <https://www.clima-de.com/espana/>
- <https://datosmacro.expansion.com/demografia/poblacion/espana-comunidades-autonomas/madrid>
- <https://www.madrid.es/portales/munimadrid/es/Inicio/El->
- <http://www.sedapal.com.pe/inicio>

OPTIMIZACIÓN DE LA REMOCIÓN DE NITRATOS DE AGUA POR MEDIO DE LA IMPREGNACIÓN DE CARBÓN VEGETAL CON DISTINTOS PRECURSORES DE ÓXIDOS METÁLICOS

Leonel A. Long^(1,a), Pablo M. Arnal^(1,2)

¹CETMIC, Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CONICET La Plata, Gonnet, Argentina.

²Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. 47 y 115 (1900) La Plata, Argentina

(a) leonel.long@cetmic.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

El NO_3^- es uno de los contaminantes de aguas subterráneas más extendido del mundo. El Código Alimentario Argentino (CAA) [1] establece una concentración máxima permitida en agua de 45 mg/L.

El carbón vegetal es considerado un adsorbente universal. Sin embargo, posee en general una baja afinidad por contaminantes aniónicos [2]. Utilizando un proceso sencillo desarrollado por nosotros en un trabajo previo [3], obtuvimos un carbón vegetal que mostró poca afinidad por nitrato.

Para poder remover contaminantes aniónicos del agua, el carbón vegetal requiere una modificación química. Una estrategia para aumentar selectivamente la afinidad de los carbones por nitratos es la impregnación del carbón con óxidos metálicos, que genera un efecto similar a la protonación agregando sitios positivos [4].

El objetivo de nuestro trabajo es mejorar la capacidad de remoción de nitratos del carbón coaxial impregnándolo con distintos precursores de óxidos metálicos (Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} , Zn^{+2}), que se sabe poseen afinidad por nitrato [5]–[9]. Nuestra hipótesis es que el agregado de óxidos por el proceso descrito en este trabajo mejora la capacidad de remoción en sistemas estancos.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El carbón coaxial fue tratado para obtener los distintos materiales como se esquematiza en la Figura 1.

Se estudió la remoción de nitratos a las 24 hs en sistemas estancos agitados ($r_{\text{sól/líq}} = 10 \text{ g/L}$, $C_i = 93 \pm 2 \text{ mg NO}_3^-/\text{L}$) de los 6 materiales denominados C, C*T, C*-Al, C*-Fe, C*-Mg y C*-Zn donde C*T fue evaluado como grupo de control del proceso de impregnación. Se realizó un análisis de varianza y un test de Tukey de comparación de medias ($p = 0.05$) para analizar los resultados.

Cada material fue analizado por rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido acoplada a un analizador de energía de dispersión de rayos x (SEM-EDS).

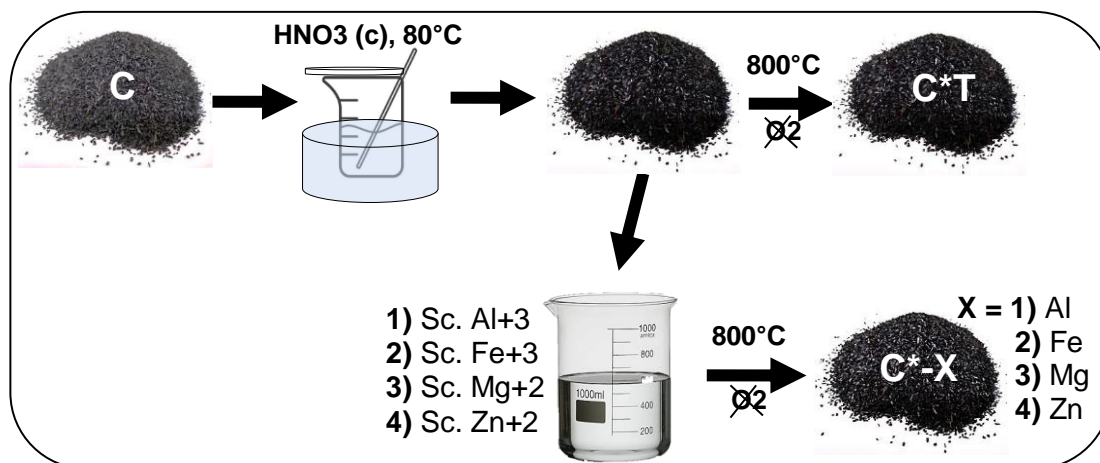


Figura 1 – Esquema de síntesis de los materiales.

RESULTADOS

Mientras que el carbón vegetal sin agregado de óxidos no remueve nitratos significativamente, el carbón con óxidos removió significativamente nitrato de agua ($p < 0.0001$). En particular, la impregnación con Zn mostró la mayor remoción respecto del grupo de control (Ver Figura 2). Desafortunadamente, ninguno de los materiales logró reducir la concentración de nitrato por debajo del límite máximo permitido.

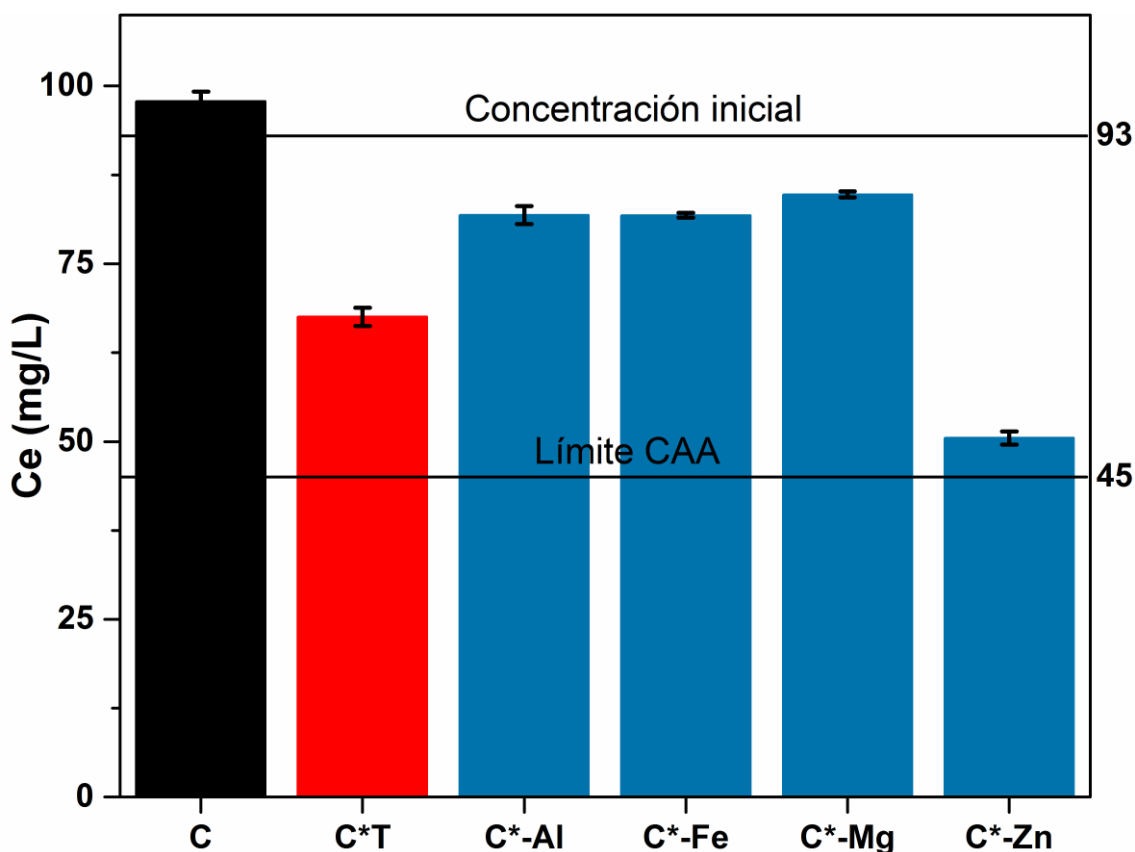


Figura 2 – Remoción de nitratos a las 24 hs de contacto en sistemas estancos agitados ($r_{sól-líq} = 10 \text{ g/L}$, Temp = 25°C). Letras distintas indican diferencias significativas en las medias ($\alpha = 0,05$).

La presencia de óxidos cristalinos de los elementos metálicos incorporados al carbón fue verificada en todos los casos con difracción de rayos X excepto en el material C*-Zn que es amorfo. A su vez, la presencia de los elementos metálicos en el carbón en todos los materiales a excepción del material C*-Zn fue confirmada por se detectó con espectroscopia de fluorescencia de rayos X

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

Dos de los tratamientos lograron mejorar significativamente la remoción de nitratos: C*T y C*Zn siendo el último el mejor. A pesar de ello, ningún material logró disminuir la concentración de nitratos por debajo del límite establecido por CAA en las condiciones ensayadas. Por otra parte, los resultados sugieren que el aumento significativo de remoción para el material impregnado con Zn actúa como catalizador en el tratamiento térmico logrando una estructura y composición del carbón con mayor afinidad al nitrato. Esto coincide con lo hallado por Demiral y Gündüzglu [10] en sus carbones activados tratados con $ZnCl_2$.

REFERENCIAS

- [1] ANMAT, "Bebidas hídricas, agua y agua gasificada," *Código Aliment. Argentino*, pp. 7–21, 2012.
- [2] A. Bhatnagar and M. Sillanpää, "A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water," *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 2, pp. 493–504, 2011.
- [3] L. A. Long and P. M. Arnal, "OBTENCIÓN DE CARBÓN POR MEDIO DE UN MÉTODO SENCILLO A PARTIR DE BIOMASA Y RECURSOS LOCALES," in *The Journal of The Argentine Chemical Society*, vol. Vol. 103, Buenos Aires (Argentina), 2016.
- [4] P. Loganathan, S. Vigneswaran, and J. Kandasamy, "Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents - A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 131, pp. 363–374, 2013.
- [5] M. Zhang, B. Gao, Y. Yao, Y. Xue, and M. Inyang, "Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions," *Chem. Eng. J.*, vol. 210, pp. 26–32, 2012.
- [6] A. Bhatnagar, M. Ji, Y. Choi, W. Jung, S. Lee, S. Kim, G. Lee, H. Suk, H. Kim, B. Min, S. Kim, B. Jeon, and J. Kang, "Removal of Nitrate from Water by Adsorption onto Zinc Chloride Treated Activated Carbon," <http://dx.doi.org/10.1080/01496390701787461>, 2008.
- [7] M. A. Khan, Y.-T. Ahn, M. Kumar, W. Lee, B. Min, G. Kim, D.-W. Cho, W. B. Park, and B.-H. Jeon, "Adsorption Studies for the Removal of Nitrate Using Modified Lignite Granular Activated Carbon," <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2011.601782>, 2011.
- [8] Q. Yin, R. Wang, and Z. Zhao, "Application of Mg–Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water," *J. Clean. Prod.*, vol. 176, pp. 230–240, Mar. 2018.
- [9] Z. Han, B. Sani, W. Mroziak, M. Obst, B. Beckingham, H. K. Karapanagioti, and D. Werner, "Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars," *Water Res.*, vol. 70, pp. 394–403, 2015.
- [10] H. Demiral and G. Gündüzoğlu, "Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 6, pp. 1675–1680, 2010.

CATALIZADORES PREPARADOS MEDIANTE EL MÉTODO DEL CITRATO APLICADOS AL REFORMADO SECO DE MEANO

Nazarena Garcia Radice, Matías Lazzaro Noelia Diaz, Mónica Aubert, Mariana I. Saber, Sylvia Esquenoni, María E. Iriarte.

Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias (FICA), INTEQUI, Universidad Nacional de San Luis. Campus Universitario: Ruta Provincial N°55 (Ex.148), Villa Mercedes, San Luis. e-mail de contacto: meiriarte23@gmail.com

Introducción

Una de las mayores preocupaciones del panorama actual está relacionada con la contaminación ambiental. El sector energético ha tenido un gran impacto sobre la naturaleza mediante el aumento de la temperatura y su consecuente cambio climático, para minimizar estos problemas se han llevado a cabo distintos acuerdos a nivel mundial; el protocolo de Kyoto [1] y el acuerdo de París [2] que ponen en evidencia la necesidad de disminuir las emisiones de dióxido de carbono [3].

El dióxido de carbono, causante del efecto invernadero, podría utilizarse en diversos procesos, como por ejemplo la producción de gas de síntesis mediante el Reformado Seco de Metano (DRM) [4-6].

En este trabajo se estudiaron dos catalizadores con distinto contenido de níquel (10 y 15% peso en peso), soportados en alúmina, con el objetivo de evaluar su performance en la reacción de DRM.

Metodología

Preparación de Catalizadores

Los catalizadores se prepararon mediante el método de citrato a partir de nitrato de níquel y usando como soporte alúmina, basados en la técnica de Courty [7]. Ambas sales se mezclan en solución en cantidades necesarias para obtener 10 y 15% en peso de níquel con ácido cítrico en proporción equimolar. La mezcla se calienta en un sistema a vacío en un rotavapor a 343 K, incrementando la viscosidad gradualmente hasta obtener un gel. Luego el mismo se calienta durante una hora a 443 K; calcinándose después a 773 K durante 3 horas para obtener el catalizador.

Se los denominó MC10% y MC15% en función de la carga metálica de níquel.

Caracterización de Catalizadores

Los catalizadores preparados se sometieron a la técnica de adsorción-desorción de N₂ para la determinación de sus áreas superficiales, implementando la ecuación BET usando un equipo Micromeritics, modelo Gemini 2380.

Los patrones de DRX, para el estudio de las fases cristalinas de los catalizadores, fueron obtenidos mediante un difractómetro de rayos X marca Rigaku, Modelo Ultima IV.

El análisis de la actividad catalítica se realizó en un reactor de lecho fijo, dentro del cual se encuentra el catalizador diluido en γ -alúmina. Los productos de la reacción son evaluados mediante un cromatógrafo BuckScientific 910.

La reacción se evaluó a 923,15K, una relación de alimentación de 1:1 y tiempo espacial de 0,5g h mol⁻¹.

Resultados y Discusiones

Los resultados de la determinación del área superficial se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Reporte de caracterización por adsorción-desorción de N₂

Catalizador	Área superficial (BET) [m ² g ⁻¹]	Volumen de poro adsorción/desorción (BJH) [cm ³ g ⁻¹]	Tamaño de poro adsorción/desorción (BJH) [Å]
MC10%	30,2475+/- 0,3119	0,028073 / 0,030712	41 / 38,748
MC15%	30,3355+/- 0,4759	0,026723 / 0,026346	37,553 / 37,662

Se observa que ambas muestras se encuentran en valores similares de área superficial. Las isotermas obtenidas corresponden aproximadamente a una isoterma Tipo IV, característica de sólidos mesoporosos [9].

El análisis de DRX se muestra en la Figura 1.

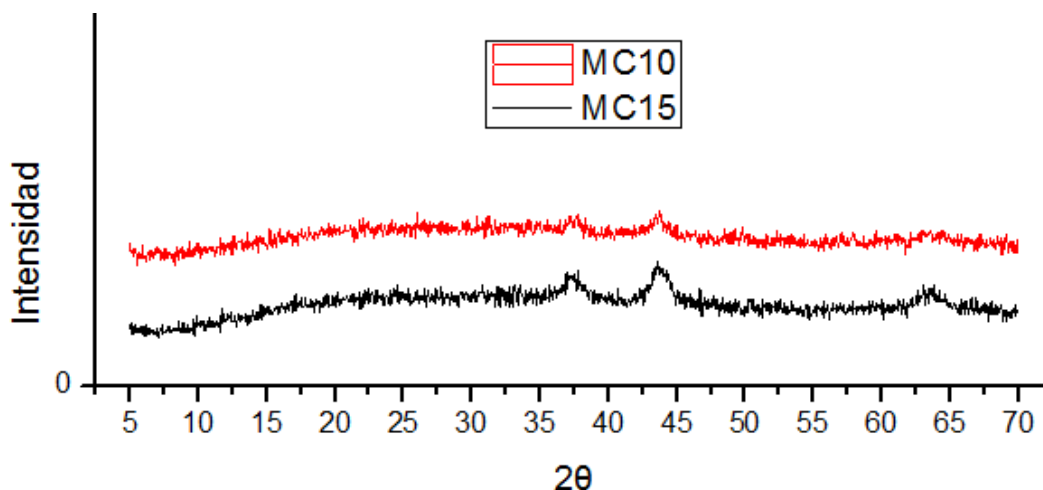


Figura 1: Difracción de Rayos X de las muestras.

El análisis de difracción de rayos X de los catalizadores no mostró diferencias particulares entre sí. Las muestras presentaron una estructura amorfa. Los catalizadores preparados por esta técnica, generalmente muestran valores similares de dispersión [10,11].

A partir del análisis de la actividad catalítica, se determinaron las conversiones de metano, donde para el catalizador MC10 es de 7,2 % y para el catalizador MC15 presenta un máximo de 23,49%, observando que el catalizador MC15 presenta el mejor resultado. Su relación H₂/CO se mantuvo siempre próxima a la unidad, valor buscado en el DRM [12].

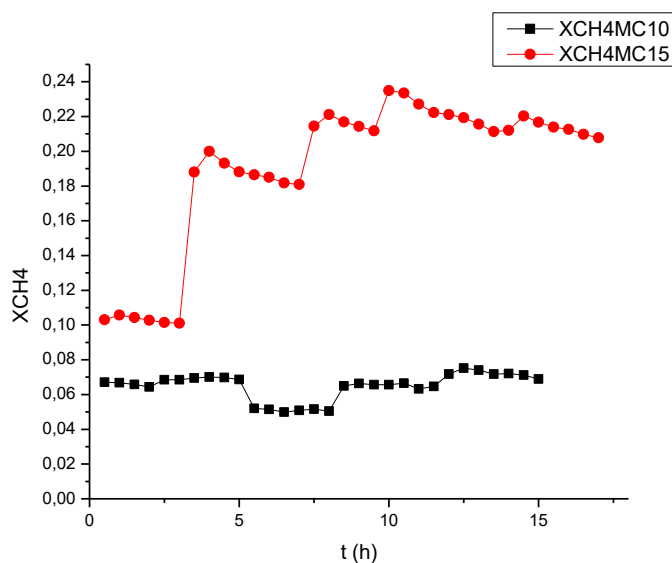


Figura 2: Conversión de metano vs tiempo

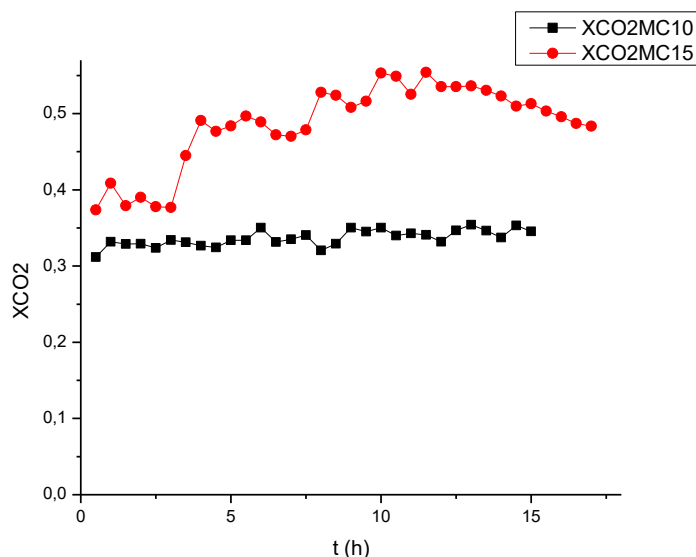


Figura 3: Conversión de dióxido de carbono vs tiempo

Tabla 2: Valores máximos y finales del análisis de la actividad catalítica.

Catalizador	XCH ₄ max	XCO ₂ max	H ₂ vsCOmax	XCH ₄ f	XCO ₂ f	H ₂ vsCO f
MC10%	7,521%	35,419%	0,5152	7,1	34,55	0,48
MC15%	23,496%	55,397%	0,953	20,97	48,72	0,8

Conclusiones

Ambas muestras presentaron valores similares de área superficial y dispersión. Sin embargo, como era esperable, la performance en la actividad catalítica de MC15% fue mayor, hecho que se le atribuye a su mayor concentración de níquel [11-13].

Bibliografía

- [1] Naciones Unidas. Protocolo de Kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático, 1998.
- [2] United Nations. Framework Convention on Climate Change ONU Cambio Climático. Acuerdo de París. 2014. <http://newsroom.unfccc.int/es/acuerdo-de-paris/>.
- [3] Grupo Banco Mundial. Emisiones de CO₂. Toneladas métricas per cápita. 2013. <http://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.PC?end=2013&start=1960&view=chart>
- [4] European Commission. Hydrogen Energy and Fuel Cells. A visión of our future, 2014.
- [5] J. H. Bitter Introduction. En J. A. Lercher y K. Seshan. Platinum based bifunctional catalysts for carbon dioxide reforming of methane. 17. Enschede, The Netherlands. 1997.
- [6] IRENA (2017). REthinking Energy 2017: Accelerating the global energy transformation. PDF
- [7] C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon (1970). J. Am. Ceram. Soc. 53.
- [8] T. Nakayama, N. Ichikuni, S. Sato, F. Nozaki (1996). Ni/MgO catalyst prepared using citric acid for hydrogenation of carbón dioxide. Appl. Catal. A: General 158. 185-199.
- [9] G. Zhang, J. Liu, Y. Xu, Y. Sun (2018). A Review of CH₄-CO₂ reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010-2017). International Journal of Hydrogen Energy 43 (2018) 15030-15054.
- [10] S. Aghamohammadi, M. Haghghi, M. Maleki, N. Rahemi (2017). Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized Ni/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst for dry reforming of methane: Effect of synthesis method and support promotion. Molecular Catalysis 431 (2017) 39-48.
- [11] K. Tao, L. Shi, Q. Ma, D. Wang, C. Zeng, C. Kong, L. Chen, S. Zhou, Y. Hu, N. Tsubaki, M. Wu (2013). Methane reforming with carbon dioxide over mesoporous nickel – alumina composite catalyst. Chemical Engineering Journal 221, 25 - 31.
- [12] K. V.R. Chary, P.V. R. Rao, V. V. Rao (2008). Catalytic functionalities of nickel supported on different polymorphs of alumina. Catalysis Communications 9, 886–893.
- [13] H. Sun (2005). Preparation and Evaluation of Sol-Gel Made Nickel Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane. Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan. Saskatoon, Canadá.

Ácido tungstofosfórico soportado sobre nanopartículas de Fe_3O_4 encapsuladas con sílice como catalizador reciclable para la síntesis de levulinado de butilo.

Angélica M Escobar¹, José J. Martínez², Jairo A. Cubillos², Luis R. Pizzio¹, Gustavo P. Romanelli¹.

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 N° 257, B1900AJK La Plata, Argentina. amescobar@quimica.unlp.edu.ar

²Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Avenida Central del Norte, Vía Paipa, Tunja, Boyacá, Colombia.

Introducción.

La ciencia de la catálisis heterogénea siempre está en busca de nuevos catalizadores que sean versátiles, estables, fáciles de separar, aplicables en la mayor cantidad posible de reacciones químicas, amigables con el medio ambiente y asequibles económicamente. Esto implica innovar en el diseño, preparación y caracterización de nuevos materiales y en la relación soporte/fase activa. Bajo este marco de ideas, aparecen los heteropoliácidos soportados sobre nanopartículas magnéticas (NPMs) de óxidos de hierro, ya que por un lado, los HPA presentan propiedades que los convierten en especies funcionales a las exigencias medioambientales y económicas; y por otro lado, las nanopartículas magnéticas NPMs son candidatos atractivos como soportes sólidos para la inmovilización de catalizadores homogéneos, debido a ventajas tales como sus dimensiones nanométricas, que les confieren una gran área superficial [1], pero lo más importante es que su dispersión puede controlarse de forma reversible mediante la aplicación de un campo magnético. Después de completar las reacciones, las nanopartículas se pueden aislar eficientemente del medio de reacción, a través de una simple separación magnética, disponiéndolos de esta manera para su reutilización.

Por otra parte, la idea de hacer los procesos más amigables con el medio ambiente no se restringe solo al área de la catálisis, sino también a la búsqueda de nuevas materias primas para la síntesis de diferentes compuestos de interés industrial que reemplacen a los derivados de desechos fósiles. Es así como se ha centrado la atención en los residuos de biomasa y en los carbohidratos derivados de ella, ya que son abundantes, relativamente baratos y una fuente prometedora de carbono renovable, que sirven como plataforma para sintetizar una amplia gama de productos como combustibles, aditivos y productos de química fina en general [2]. Uno de los compuestos que se puede obtener a través de la transformación de la biomasa lignocelulósica es el ácido levulínico, a partir de él se puede sintetizar una gran variedad de compuestos como por ejemplo los levulinatos de alquilo especialmente el levulinato de n-butilo, de gran importancia, por sus usos, ya sea como fragancia o como aditivo en gasolina y biodiesel, entre otros[3].

La mayor parte de los procesos industriales actuales para la síntesis de ácido levulínico y levulinatos de alquilo utilizan ácidos minerales convencionales tales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico como catalizador, lo que significa inconvenientes relacionados con el uso de sustancias altamente corrosivas y tóxicas, y dificultad en la separación y el reciclaje que lo convierten en un proceso ambientalmente hostil, razones por las que, este estudio se centra

en valorizar residuos de biomasa, mediante un catalizador heterogéneo que facilite el proceso, que tenga un buen rendimiento de reacción y que sea reutilizable.

Experimental.

El catalizador se preparó en tres pasos: 1) Se sintetizaron las nanopartículas magnéticas (NPMs) por el método de co-precipitación, mediante la técnica de iones férricos y ferrosos en solución alcalina. 2) Se hizo un primer revestimiento de sílice sobre la superficie de las NPMs mediante hidrólisis básica del TEOS. 3) Se hizo un segundo recubrimiento de sílice, donde se agrega el TPA, en esta ocasión la hidrólisis de TEOS fue ácida, catalizada por el mismo TPA. Finalmente, se calcinó a 400 °C bajo atmósfera de N₂ durante 2 h. El catalizador se denominó Fe₃O₄@SiO₂@SiO₂/TPA.

Para la evaluación catalítica, se optimizaron las condiciones de reacción variando la temperatura (50, 60, 70 y 80 °C); relación molar ácido:alcohol (1:2, 1:14, 1:5 y 1:10 mmoles) y la cantidad de catalizador (25, 50, 100 y 150 mg). Se tomaron muestras a diferentes intervalos. Se estimó la conversión por el método de normalización de áreas mediante CG/FID.

El catalizador se caracterizó por las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja, adsorción de nitrógeno a baja temperatura, titulación potenciométrica con n-butilamina para el análisis de la acidez de los sólidos y magnetometría de vibración para determinar sus propiedades magnéticas.

Resultados y análisis.

Se logró incluir el TPA en materiales compuestos por magnetita encapsulada en óxido de silicio (Fe₃O₄@SiO₂). El seguimiento y estandarización de la síntesis se hizo analizando el tamaño y morfología de las NPMs por imágenes SEM, determinando que son esferas uniformes y que no se ven afectada por factores como medio ácido o la temperatura si se calcinan en atmósfera inerte. Se analizaron factores importantes como la relación Fe₃O₄/SiO₂ siendo la relación 1:1 la que presentó mejores características y la relación TEOS/amoniaco determinando que una relación 1:6 favorece la hidrólisis del TEOS y el recubrimiento de las partículas. Este catalizador mostró ser activo en la síntesis de levulinato de n-butilo a partir de ácido levulínico y n-butanol, con un rendimiento del 95% y una selectividad del 100 % bajo las condiciones óptimas determinadas, temperatura de 80 °C, relación molar ácido/alcohol 1:2 y 50 10 mg de catalizador por mmol de ácido. Se pudo reutilizar hasta en 4 ciclos de reacción consecutivas sin pérdida apreciable de actividad por envenenamiento o lixiviación de la fase activa.

Conclusiones.

Se inmovilizó ácido tungstofosfórico sobre magnetita recubierta con sílice, mediante el método sol-gel. Este catalizador mostró ser activo en la síntesis de levulinato de n-butilo a partir de ácido levulínico y n-butanol, con un rendimiento del 95% y una selectividad del 100%.

1. Rafiee E, Eavani S (2013) J Mol Catal A Chem 373:30–37.
2. Spiridon I, Darie-Nita RN, Hitruc GE, et al (2016). J Clean Prod 133:235–242.
3. Alexandre Démolis, Nadine Essayem and FR (2014). ACS Sustain Chem Eng 2:1338–1352

SÍNTESIS DE FUROATOS DE ALQUILO: MEDIDA DE SU ACTIVIDAD ANTIFOULING EN ENSAYOS DE CAMPO.

Angélica Escobar^{a,b}, Míriam Pérez^{b,c}, Ángel Sathicq^a, Mónica García^c, Analia Paola^{b,c}, Gustavo Romanelli^{a,d}, Guillermo Blustein^{cd}.

^a Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT-CONICET, Calle 47 N 257, 1900 La Plata, Argentina. amescobar@quimica.unlp.edu.ar

^b Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Calle 60 y 122, 1900 La Plata, Argentina.

^c Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CICPBA-CONICET, Calle 52 e/ 121 y 122, 1900 La Plata, Argentina.

^d Centro de Investigación en Sanidad Vegetal (CISaV), Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata, Calle 60 y 119, 1900 La Plata, Argentina.

Introducción

Se denomina biofouling (incrustaciones biológicas) al asentamiento de organismos ya sea vegetal o animal, sobre sustratos duros artificiales sumergidos en agua (cascos de barcos y estructuras asociadas como tuberías de agua, etc). Dentro de estos organismos se incluyen formas como algas marinas, mejillones, briozoos, entre otros [1]. Si bien el biofouling es un proceso natural, cuando el asentamiento de organismos ocurre sobre estructuras sumergidas fabricadas por el hombre, se presentan dos grandes inconvenientes: 1) ambiental, ya que las incrustaciones biológicas en los buques es la principal fuente de contaminación cruzada y de transporte de especies invasoras a lo largo de las costas del mundo; 2) económicos, debido a que estas incrustaciones aumentan la resistencia, generando un aumento en la cantidad de combustible utilizado y reduciendo la velocidad y maniobrabilidad de los buques.

Ante esta problemática, surge la necesidad de buscar soluciones, donde los sistemas antifouling (AF) aparecen, definidos como "un revestimiento, pintura o tratamiento superficial que se utiliza en embarcaciones marinas para controlar o prevenir el asentamiento de organismos no deseados".

Estudios reportados previamente encontraron que muchos metabolitos secundarios generados por esponjas y otros organismos marinos, que presentan actividad antifouling, tienen en su estructura un resto de γ -hidroxibutenólida de anillos de furanos, lo que sugiere que su actividad está relacionada con este grupo. Esto abrió una nueva línea de búsqueda de alternativas amigables con el medio ambiente, donde se investiga la posibilidad de encontrar compuestos análogos más sencillos y fáciles de sintetizar como los furoatos de alquilo.

De esta forma, se realizó un estudio para evaluar la actividad como agentes AF usados en pinturas de tres furoatos de alquilo: 2-furoato de n-butilo, 2-furoato de n-hexilo y 2-furoato de n-octilo, presentándose como una alternativa altamente amigable con el medio ambiente y las especies marinas, ya que se pueden sintetizar directamente en el laboratorio y a gran escala, además, como materia prima se puede utilizar biomasa, siendo un ejemplo potencial de valorización de desechos de biomasa y catálisis heterogénea. Adicionalmente, no son

tóxicos ya que los furoatos de n-butilo, n-hexilo y n-octilo son compuestos seguros utilizados en la industria alimentaria como saborizantes [2].

Desarrollo experimental.

Las condiciones optimizadas para la síntesis de 2-furoatos de alquilo fueron las siguientes 1 mmol de ácido 2-furoico, 2 mmoles del alcohol correspondiente, 50 mg de catalizador Preyssler y calentamiento a 120 °C durante 10 h. Al final de la reacción, el catalizador se eliminó por filtración y la mezcla de reacción se extrajo tres veces con tolueno (2 mL). La fase orgánica se separó por decantación y luego se secó con sulfato de sodio anhidro. El extracto crudo se obtuvo por evaporación del disolvente en un rotavapor, y luego se purificó mediante cromatografía en columna empleando como eluyente una mezcla de disolventes de hexano - acetato de etilo (9: 1).

Los productos puros se identificaron mediante la comparación de sus espectros de masas con los de las muestras estándar. Para determinar la posibilidad de reutilizar el catalizador, se realizaron tres experimentos consecutivos bajo las mismas condiciones de reacción. Después de cada prueba, el catalizador se retiró de la mezcla de reacción por filtración, se lavó dos veces con tolueno y se secó al vacío.

Se formularon las pinturas antiincrustantes con un 1% de cada furoato como aditivo[3] y se expusieron durante 30 días en el puerto de Mar del Plata.

Resultados y discusión.

Del método de síntesis de los furoatos de alquilo se destaca que el catalizador se mostró activo, estable y reutilizable independientemente del largo de la cadena del alcohol, además, selectivo, ya que el furoato fue el único producto observado en la reacción. Adicionalmente, se logró realizar la reacción en condiciones libres de solvente, alcanzando excelentes resultados que nos permiten decir que es un procedimiento sencillo y con una baja toxicidad relativa del catalizador como ventajas notables de este método. En cuanto a las pruebas de bioactividad, después de 30 días expuestos en el mar, todas las pinturas formuladas con los furoatos mostraron una fuerte actividad antifouling comparada con el control. Se detectó una gran reducción en el asentamiento de todas las especies incrustantes, siendo los compuestos 2-furoato de n-butilo y el 2-furoato de n-hexilo los que presentaron mejores rendimientos (Fig 1), lo que sugiere que el largo de la cadena del alcohol tiene una implicación directa sobre la actividad del compuesto, aunque aún se desconoce el motivo de esta relación.

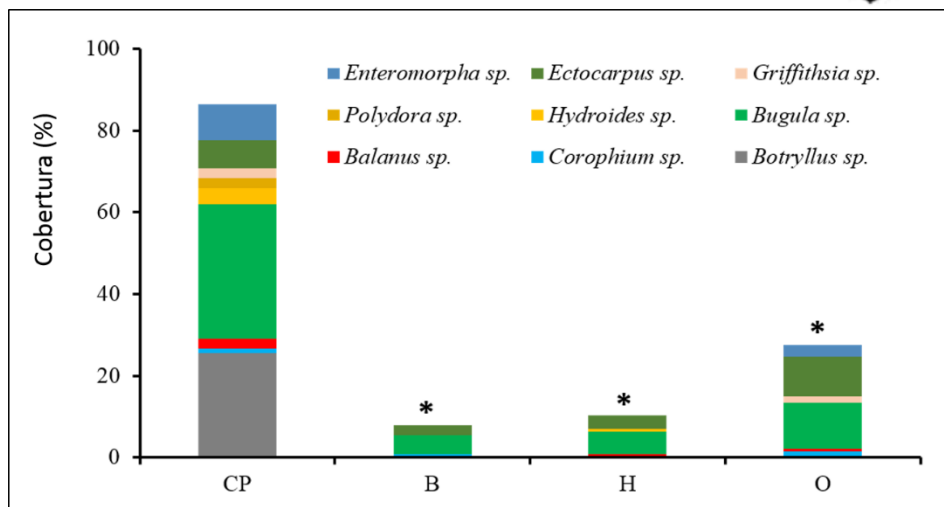


Figura 1. Cobertura porcentual de macrofouling de cada pintura después de 30 días de exposición. CP: Pintura de control, B: Butil 2-furoato, H: hexil 2-Furoato, O: octil 2-furoato.

Conclusiones

Se encontró que los 3 furoatos estudiados presentaron actividad antifouling contra diferentes especies marinas en ensayos de campo, siendo mejor la respuesta mostrada por el 2-furoato de n-butilo; y teniendo en cuenta que estos compuestos se pueden sintetizar a partir de fuentes renovables utilizando técnicas de Química Verde, con altos rendimientos, podrían considerarse como candidatos prometedores para la tecnología antiincrustante.

1. Jackson L: Global invasive species programme. Marine biofouling: An assessment of risks and management initiatives., http://www.issg.org/gisp_publications_reports.htm
2. Online Edition: "Specifications for Flavourings," <http://www.fao.org/food/food-safety-quality/scientific-advice/jecfa/jecfa-flav/details/en/c/1111/>
3. Escobar, A., Pérez, M., Sathicq, Á., García, M., Paola, A., Romanelli, G., Blustein, G.: Alkyl 2-furoates obtained by green chemistry procedures as suitable new antifoulants for marine protective coatings. J. Coatings Technol. Res. 16, 159–166 (2019). doi:10.1007/s11998-018-0110-3



6-Química Medicinal

USO DEL BUTIRATO DE SODIO COMO COADYUVANTE DE LA ACCIÓN
RADIOPROTECTORA DE LA AMIFOSTINA

Martín H. Costantini^{1,2}, María Montalto¹, Florencia Formosa Lemoine¹, Gabriel D. López³, María I. Díaz Gómez¹, José A. Castro¹, Gerardo D. Castro^{1,2}

¹UNIDEF, Centro de Investigaciones Toxicológicas (CEITOX), MINDEF-CONICET. CITEDEF. Juan B. de La Salle 4397. B1603ALO Villa Martelli, Argentina. E-mail: gcastro@citedef.gob.ar

²Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM). Avenida 25 de Mayo y Francia. 1650 San Martín. Argentina

³Laboratorio de Ensayos No Destructivos, División Ensayos y Evaluación, Departamento Cabezas de Combate. CITEDEF.

Introducción: Entre los escasos compuestos radioprotectores aprobados para su uso en humanos, la amifostina (WR-2721) resulta eficaz para reducir la toxicidad aguda inducida por la radiación ionizante. Sin embargo, presenta efectos tóxicos importantes *per se* que impiden su uso repetido o en dosis altas (1). Es nuestro interés desarrollar radioprotectores menos tóxicos, por sí mismos o como coadyuvantes de dosis bajas de amifostina. En tal sentido, distintos compuestos de origen natural presentan un potencial como radioprotectores o mitigantes de los efectos de la radiación con la ventaja de poseer una muy baja toxicidad intrínseca (1, 2).

El síndrome agudo por radiación involucra, entre otros blancos, alteraciones severas en la médula ósea y los epitelios del tracto gastrointestinal. La combinación de una falla en el sistema inmune con una alteración de la absorción de nutrientes y la permeabilidad a las bacterias lleva a un cuadro agudo que es causa de mortalidad elevada (3, 4).

El anión butirato es la fuente de energía principal para la microbiota intestinal y las células epiteliales intestinales, y desempeña un papel importante en el mantenimiento de la estabilidad e integridad de los epitelios. También posee propiedades antitumorales dado que puede inhibir la proliferación celular, inducir la diferenciación celular, promover la apoptosis y reducir la invasividad de las células tumorales, desempeñando así un papel importante en la salud del colon. El propósito del presente trabajo fue estudiar el potencial del butirato de sodio como coadyuvante de la amifostina, mitigando los efectos adversos agudos de la radiación ionizante a nivel intestinal.

Métodos: En este trabajo, utilizando un modelo experimental en ratas de la cepa Sprague-Dawley de ambos sexos expuestas a radiación X (6 Gy, cuerpo entero), se ensayó el efecto mitigante del butirato de sodio, posterior a la radioprotección con amifostina en una dosis baja. Los procedimientos para el alojamiento de los animales en nuestro bioterio así como los protocolos de administración de sustancias, anestesia y eutanasia siguieron estándares internacionales (5). Grupos de ocho ratas de ambos sexos se expusieron a una dosis de 6 Gy. El tratamiento ensayado consistió en la administración de amifostina 100 mg/kg ip media hora antes de la irradiación seguida de la administración de butirato de sodio (200 mg/kg) por vía oral, a las 24 horas, 72 horas y seis días posteriores a la irradiación. Se realizó el recuento de eritrocitos y leucocitos y la fórmula leucocitaria en muestras de sangre obtenida por punción de la vena lateral de la cola a las 48 horas, 7, 14, 21, 28 y 60 días después de la exposición. En estos animales se evaluó la sobrevida hasta 60 días. Los efectos genotóxicos en los leucocitos se evaluaron mediante el ensayo Cometa (una hora post irradiación). Se realizó también la evaluación histológica de intestino delgado y grueso.



Resultados: El daño genético en los leucocitos de los animales irradiados disminuyó significativamente por el tratamiento con la amifostina. En los animales irradiados disminuyeron los eritrocitos, y el recuento de leucocitos se redujo drásticamente respecto al control, presentando además una fórmula alterada. El efecto del tratamiento sobre los parámetros ensayados resultó moderadamente protector en cuanto a la recuperación de todos estos parámetros en los animales sobrevivientes, desde los 28 días en ambos sexos. Además este tratamiento mostró un aumento significativo de la supervivencia a 60 días.

Respecto a los efectos sobre las características histológicas del epitelio intestinal, los resultados obtenidos mostraron que el tratamiento con ambas drogas fue eficaz para permitir la recuperación de las vellosidades en el duodeno así como para proteger a la mucosa colónica de un modo significativo.

Conclusiones: La amifostina es eficiente reduciendo el daño genético pero a la dosis utilizada no fue capaz de revertir la caída severa en la supervivencia en los animales de ambos sexos. Solamente el tratamiento combinado con butirato logró hacerlo. Debe mencionarse sin embargo que la amifostina *per se* en dosis mayores sí lo consigue (2).

Más allá de la eficacia de cada uno de estos compuestos para prevenir o mitigar los efectos dañinos agudos de las radiaciones ionizantes parece claro que difícilmente una sola sustancia pueda lograrlo y sea más conveniente entonces el empleo de fórmulas cuyos componentes aporten propiedades que sean cooperativas o complementarias (1). Esto no solamente permite abordar el problema desde distintos aspectos de la patología si no que en la práctica puede significar una disminución en la dosis de cada uno, si es que poseen alguna toxicidad (1, 2). Estos estudios iniciales de radioprotección intentan desarrollar tratamientos que disminuyan o impidan los daños de la radiación ionizante, a pesar de que, en la experiencia en seres humanos para dosis entre 1 y 6 Gy el pronóstico de recuperación es bueno (3, 4).

Referencias:

1. Weiss JF, Landauer MR. History and development of radiation-protective agents. *Int J Radiat Biol* 2009; 85: 539-73.
2. Maciel ME, Quintans LN, Díaz Gómez MI, Costantini MH, Formosa Lemoine F, Montalto de Mecca M, López GD, Castro JA, Castro GD. Efecto radioprotector del piruvato de etilo, solo o como coadyuvante de la amifostina. *Acta Bioquím Clín Latinoam*. 2016; 50: 733-44.
3. IARC-WHO. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. Volume 75. Ionizing radiation. Part 1: X- and gamma-radiation and neutrons. Lyon: IARC Press; 2000. p. 59-101.
4. Coleman CN, Blakely WF, Fike JR, MacVittie TJ, Metting NF, Mitchell JB, et al. Molecular and cellular biology of moderate-dose (1-10 Gy) radiation and potential mechanisms of radiation protection: report of a workshop at Bethesda, Maryland, December 17-18, 2001. *Radiat Res*. 2003; 159: 812-34.
5. National Research Council. Guide for the care and use of laboratory animals. Eighth Edition. The National Academies Press, Washington DC, 2011.

Agradecimientos: CITEDEF, PIDDEF 03/16.

SECCIÓN: 06) QUÍMICA MEDICINAL

**RHINELLA ARENARUM (ANURA: BUFONIDAE) COMO FUENTE DE INHIBIDORES
NATURALES DE LAS ENZIMAS ACETILCOLINESTERASA Y MONOAMINO
OXIDASA-B: ROL EN LA ENFERMEDAD DEL ALZHEIMER**

Rietmann, Álvaro José¹; Spinelli, Roque¹; Aimaretti, Florencia María¹; Siano, Álvaro
Sebastián¹

¹Laboratorio de Péptidos Bioactivos - Departamento de Química Orgánica, Facultad de
Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe.
rspinelli@fbc.unl.edu.ar

Introducción

Los anfibios anuros (ranas y sapos), en respuesta a la contaminación ambiental, el estrés o al ataque de depredadores, secretan diversos compuestos bioactivos a través de sus glándulas granulares como mecanismo de defensa, entre los cuales se encuentran alcaloides, proteínas y péptidos. En los últimos años, el aislamiento de péptidos provenientes de estas secreciones ha llevado al desarrollo de agentes terapéuticos (antitumorales, antimicrobianos, analgésicos y antiinflamatorios), con diversas aplicaciones en salud humana [1].

La enfermedad de Alzheimer (EA) es una enfermedad neurodegenerativa que se manifiesta con un deterioro cognitivo caracterizándose por una pérdida de la memoria inmediata y capacidades mentales, a medida que las células nerviosas mueren, y diferentes zonas del cerebro se atrofian [2]. Actualmente, una de las principales estrategias para el tratamiento de la EA se enfoca en la inhibición de las enzimas colinesterasas, acetilcolinesterasa (AChE) y butirilcolinesterasa (BChE), implicadas en la hidrólisis del neurotransmisor acetilcolina del espacio sináptico. Pacientes con EA han demostrado actividad incrementada de las colinesterasas, causando hidrólisis temprana de acetilcolina y alterando la emisión/recepción de las señales nerviosas, resultando en trastornos cognitivos [3].

Por otro lado, la enzima monoamino oxidasa B (MAO-B) ha recibido gran atención recientemente debido a su rol en la EA. Esta enzima está involucrada en la desaminación oxidativa de neurotransmisores, incrementando la producción de radicales libres y por ende causando estrés oxidativo. En pacientes con EA, su actividad está aumentada, resultando en un metabolismo acelerado de dopamina y en la producción de grandes cantidades de peróxido de hidrógeno, lo que eventualmente da lugar al daño neuronal [4].

La EA es una compleja enfermedad neurodegenerativa asociada a diferentes rutas metabólicas. Por lo cual, hoy en día las investigaciones anti-EA se enfocan en la búsqueda de inhibidores multiobjetivo que generen una modulación simultánea de las vías involucradas [3].

El presente trabajo se centró en estudiar la bioactividad de extractos de la especie *Rhinella arenarum* (Anura: Bufonidae), como inhibidores de las enzimas involucradas en la EA.

Para esto, se obtuvieron los extractos mediante dos técnicas diferentes: una invasiva, extracción con solventes (ES), y otra no invasiva, estimulación eléctrica transcutánea (EET), la cual no requiere el sacrificio del animal [5]. Todos los anfibios utilizados en la presente investigación fueron manipulados siguiendo protocolos vigentes de la Sociedad Americana de Ictiología y Herpetología [6], además de la supervisión y aval

del comité de bioética de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional del Litoral.

A su vez, cada extracto fue purificado mediante RP-HPLC. Para evaluar su potencialidad como agentes multiobjetivo en el tratamiento de la EA, se determinó la actividad inhibitoria de los extractos completos y los purificados frente a las enzimas AChE y MAO-B.

Por otro lado, se determinó el contenido de proteínas de los extractos mediante ácido bicinónico, así como también, la presencia de péptidos y/o proteínas mediante el reactivo de ninhidrina. Por último, se evaluó la actividad hemolítica.

Resultados

Mediante la purificación por RP-HPLC, para el extracto de ES se obtuvieron seis fracciones (I, II, III, IV, V, VI) y siete para el de EET (I, MI, II, III, IV, V y VI).

La tabla 1 muestra los resultados de actividad inhibitoria de las enzimas AChE y MAO-B expresados como IC₅₀ en µg/ml, para ambos métodos extractivos.

El extracto completo obtenido mediante ES demostró ser activo tanto contra AChE como MAO-B, con valores de IC₅₀ de 303 y 203 µg/ml, respectivamente. De los purificados, la fracción VI presentó una moderada actividad frente a ambas enzimas estudiadas.

En cuanto a EET, el extracto completo presentó actividad inhibitoria tanto frente a AChE como a MAO-B con valores de IC₅₀ de 991 y 226 µg/ml, respectivamente. Respecto a los purificados, las fracciones I, MI, II, III y IV fueron las de mayor actividad, frente a AChE, con valores de IC₅₀ comprendidos entre 125 y 475 µg/ml. Notablemente, tres de las cinco fracciones (I, MI y II) que resultaron activas frente a AChE también presentaron elevada actividad inhibitoria frente a MAO-B, con valores de IC₅₀ entre 117 y 144 µg/ml. Además, este extracto demostró ser no hemolítico a las concentraciones ensayadas.

Tabla 1. Valores IC₅₀ de los extractos y purificados, frente a AChE y MAO-B.

		Valores IC ₅₀ (µg/ml)							
		EC	Fracciones						
			I	MI	II	III	IV	V	VI
ES	AChE	303	>1250	-	1062	1086	>1250	>1250	839
	MAO-B	203	130	-	159	276	869	869	625
EET	AChE	991	125	246	178	474	132	>1250	>1250
	MAO-B	226	131	117	144	725	698	389	869

*EC: extractos completos

Respecto a la caracterización analítica, el contenido de proteínas para el extracto completo fue del 24% para ES y 76% para el EET. Por otro lado, se detectó la presencia de proteínas mediante revelado con ninhidrina.

Conclusiones

Los resultados alcanzados permiten concluir que la especie *Rhinella arenarum* de la familia Bufonidae presenta compuestos activos capaces de actuar sobre dos importantes vías de la EA, representando su estudio de gran interés para futuras terapias multiobjetivo. Por otro lado, de los dos métodos extractivos estudiados, el de



EET, que no requiere sacrificio animal, permitió obtener compuestos de elevada actividad tanto frente a AChE como a MAO-B.

Referencias

- [1] Conlon et al. 2014. *Peptides*. 57:67-77. DOI: 10.1016/j.peptides.2014.04.019
- [2] Hostettmann et al. 2006. *Curr.Org.Chem.* 10:825-847. DOI:10.2174/138527206776894410
- [3] Spinelli et al. 2019. *C&B* 2019, 16, e1800472. DOI: 10.1002/cbdv.201800472
- [4] Knez et al. 2017. *Future Med Chem.* 9(8):811-832. DOI: 10.4155/fmc-2017-0036
- [5] Siano et al. 2014. *J. Nat. Prod.* 77(4):831-841. DOI: 10.1021/np4009317
- [6] ASIH, 2004. *Guidelines for use of live amphibians and reptiles in field and laboratory research*. Herpetological animal care and use committee (HACC) of the American Society of Ichthyologists and Herpetologists. Washington DC, USA.

**LA PIEL DE *PHYSALAEMUS SANTAFECINUS* (ANURA: LEPTODACTYLIDAE)
COMO AGENTE ANTI-PROLIFERATIVO CONTRA LEUCEMIA MONOCÍTICA
AGUDA HUMANA**

Roque Spinelli^{*a}, Álvaro Rietmann^a, Laura A. Barrero Guevara^b, Carolina Muñoz Camargo^c, Helena Groot de Restrepo^b, Javier A. López^d, Álvaro S. Siano^a.

a) Laboratorio de Péptidos Bioactivos- Departamento de Química Orgánica, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina. b) Laboratorio de Genética Humana, Departamento de Ciencias Biológicas, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia. c) Departamento de Ingeniería Biomédica, Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia. d) Instituto Nacional de Limnología, UNL-CONICET. Santa Fe, Argentina.

*Dirección postal: Departamento de Química Orgánica, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria – Paraje el pozo s/n, Santa Fe Argentina. Email: rspinelli@fcb.unl.edu.ar

Introducción

Actualmente, el cáncer representa la segunda causa de mortalidad con más de 8,2 millones de muertes anualmente [1]. La leucemia monocítica aguda es el subtipo M5 de leucemia mieloide aguda (AML), un tipo de cáncer caracterizado por monocitos anormalmente diferenciados que infiltran la médula ósea, sangre u otros tejidos [2]. Esta enfermedad resulta mortal en pacientes que no reciben tratamiento [3]. Reportes recientes han demostrado que la diferenciación celular de monocitos a macrófagos juega un rol esencial aumentando en la progresión y expansión del AML-M5 en pacientes que lo padecen [4]. Por otro lado, la piel de los anfibios anuros constituye una enorme fuente de compuestos bioactivos entre los que se encuentran los péptidos, los cuales forman parte de su sistema de defensas. Éstos son sintetizados y almacenados en estructuras especializadas de su piel denominadas glándulas granulares, que en respuesta al estrés o al ataque de depredadores son secretados al medio como maquinaria de defensa. El aislamiento, análisis y caracterización de estos péptidos, han llevado al desarrollo de agentes terapéuticos con diversas aplicaciones en salud [5] [6].

El presente trabajo se centró en la evaluación de extractos obtenidos a partir de la piel de *Physalaemus santafecinus* (familia Leptodactylidae) perteneciente al Litoral Santafecino como agentes anti-proliferativos frente a líneas celulares humanas de AML-M5 (THP-1 monocitos y THP-1 macrófagos).

Todos los anfibios utilizados en la presente investigación fueron manipulados siguiendo protocolos vigentes de la Sociedad Americana de Ictiología y Herpetología [7], además de la supervisión y aval del comité de bioética de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional del Litoral. El extracto de *P. santafecinus* fue obtenido mediante extracción con solventes, siguiendo protocolos optimizados por nuestro grupo de trabajo [8]. Se evaluó la actividad citotóxica del extracto, frente a las líneas celulares THP-1, mediante el ensayo colorimétrico de MTT (Bromuro de 3-(4,5 dimetil-2-tiazolil)-2,5- difeniltetrazólico). Para evaluar la apoptosis, se utilizó naranja de acridina y microscopía confocal. Por otro lado, con el objeto de estudiar la interacción del extracto con membranas tumorales, se generaron vesículas de DPPS (dipalmitoil fosfatidil serina) conjugadas con PDA. Además, se determinó la toxicidad frente a glóbulos rojos humanos normales.

Finalmente, se caracterizó analíticamente el extracto mediante HPLC y cromatografía en capa delgada, así como también se le determinó el contenido de proteínas, péptidos y alcaloides.

Resultados

El extracto de *P. santafecinus* mostró una fuerte actividad citotóxica frente a ambas líneas tumorales humanas, con valores de IC_{50} = 0,331 y 0,664 mg/mL, respectivamente. Además, el extracto fue capaz de generar muerte celular programada con porcentajes de apoptosis comprendidos entre el 30 y 40%. Del análisis microscópico, se pudo observar que las células tumorales mostraron aglutinación al ser enfrentadas al extracto, denotando así la elevada actividad biológica de éste. Por otro lado, *P. santafecinus* perturbó la integridad de las vesículas de DPPS, evidenciando la capacidad de interacción con membranas celulares tumorales. Notablemente, el extracto estudiado no presentó actividad hemolítica frente a glóbulos rojos humanos sanos.

La caracterización analítica evidenció la presencia de péptidos y ausencia de alcaloides. Además, se demostró que el extracto de *P. santafecinus* está constituido por proteínas en un 34,15 %. El análisis por HPLC indicó compuestos de hidrofobicidad media en el extracto.

Conclusiones

El presente trabajo exhibe la potencialidad de la especie *P. santafecinus* como fuente de compuestos con actividad anti-leucémica del tipo AML-M5, provocando la apoptosis tanto de monocitos como de macrófagos THP-1 humanos. Debido a esto, la especie *P. santafecinus* continúa siendo caracterizada en profundidad con el objetivo de aislar las moléculas activas responsables de expuesta actividad, representando este estudio de un gran interés para potenciales aplicaciones en salud humana.

Referencias

1. WHO. *Cancer*. 2018 [cited 2018 09/20]; Available from: <http://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/cancer>.
2. Dohner, H., D.J. Weisdorf, and C.D. Bloomfield, *Acute Myeloid Leukemia*. N Engl J Med, 2015. **373**(12): p. 1136-52.
3. Tallman, M.S., et al., *Acute monocytic leukemia (French-American-British classification M5) does not have a worse prognosis than other subtypes of acute myeloid leukemia: a report from the Eastern Cooperative Oncology Group*. J Clin Oncol, 2004. **22**(7): p. 1276-86.
4. Al-Matary, Y.S., et al., *Acute myeloid leukemia cells polarize macrophages towards a leukemia supporting state in a Growth factor independence 1 dependent manner*. Haematologica, 2016. **101**(10): p. 1216-1227.
5. Conlon, J.M., et al., *Potential therapeutic applications of multifunctional host-defense peptides from frog skin as anti-cancer, anti-viral, immunomodulatory, and anti-diabetic agents*. Peptides, 2014. **57**: p. 67-77.
6. Spinelli, R., et al., *Natural multi-target inhibitors of cholinesterases and monoamine oxidase enzymes with antioxidant potential from skin extracts of *Hypsiboas cordobae* and *Pseudis minuta* (Anura: Hylidae)*. Chemistry & Biodiversity, 2019, **16**, e1800472.
7. ASIH, 2004. Guidelines for use of live amphibians and reptiles in field and laboratory research. Herpetological animal care and use committee (HACC) of the American Society of Ichthyologists and Herpetologists. Washington DC, USA.



8. Siano, A., et al., *A Comparative Study of the Biological Activity of Skin and Granular Gland Secretions of Leptodactylus latrans and Hypsiboas pulchellus from Argentina*. *Records of Natural Products*, 2014. **8**: p. 128-135.

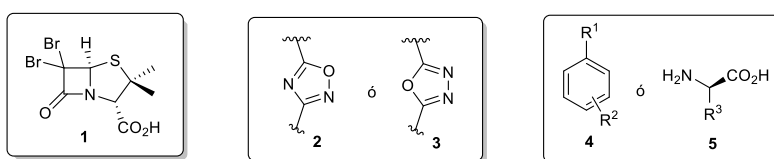
DISEÑO Y SÍNTESIS DE OXADIAZIL-AMINOACIL(ARIL)PENICILINAS Y ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD ANTIPROLIFERATIVA

^aCristián M. Camacho, ^aDora B. Boggian, ^aErnesto Mata, ^bYanina Bellizzi; ^bElizabeth Barrionuevo, ^bViviana Blank, ^bLeonor Roguin.

^aInstituto de Química Rosario (CONICET – UNR), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR, Suipacha 531, 2000 Rosario. ^bInstituto de Química y Físicoquímica Biológicas (UBA – CONICET), Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA, Junín 956, C1113AAD Buenos Aires. E-mail: camacho@iquir-conicet.gov.ar

Introducción

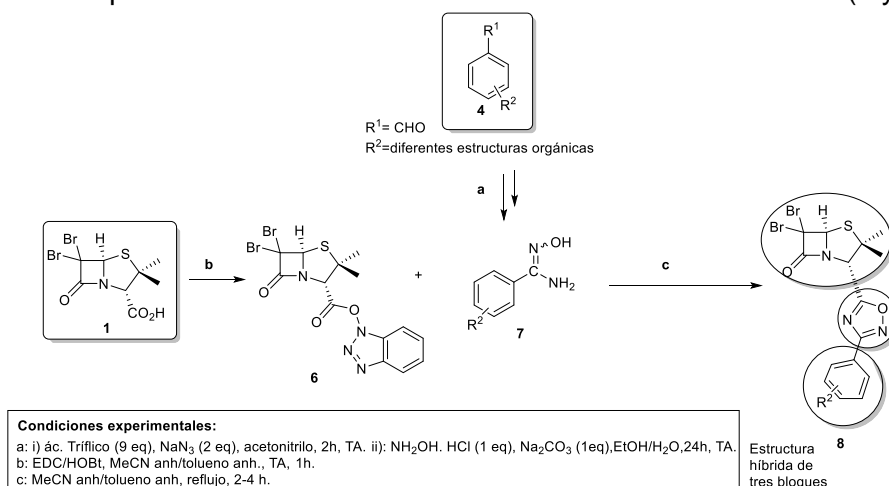
Los compuestos híbridos son estructuras químicas formadas por distintos “bloques de construcción”. Estos bloques son una fuente importante de diversidad molecular que puede presentar actividad biológica intrínseca.¹ Apoyándonos en esta idea desarrollamos nuevas construcciones híbridas a partir de tres bloques con el fin de evaluar su potencia antiproliferativa: un anillo 1,2,4-oxadiazólico (**2**) o 1,3,4-oxadiazólico (**3**) que sirve de nexo de una subestructura arílica (**4**) o aminoacídica (**5**) y una subestructura penicilánica (**1**) (**Esquema 1**).



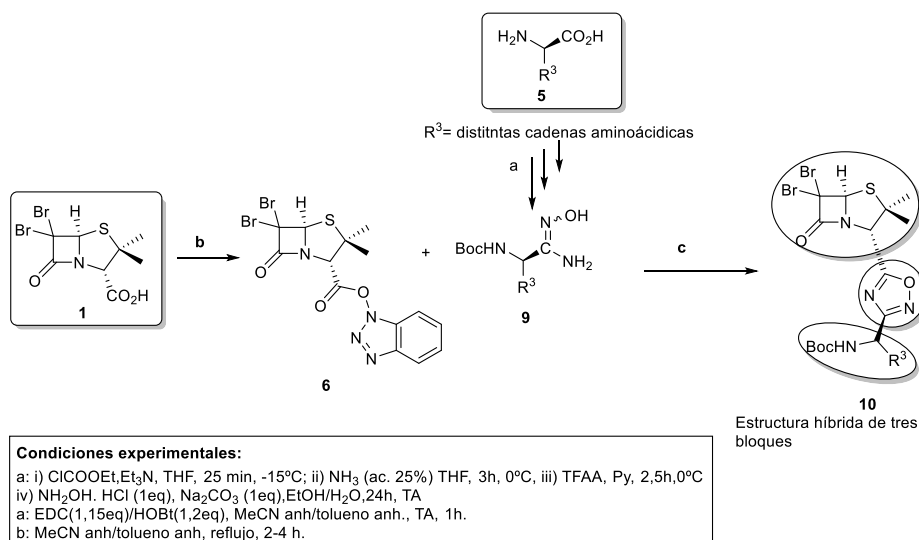
Esquema 1: bloques de construcción de moléculas híbridas

Resultados y discusión

La unión de los tres bloques se llevó a cabo mediante la formación del anillo oxadiazólico (**2**). En el caso de la síntesis del anillo con disposición 1,2,4 (**2**), el primer paso que se efectuó fue la activación del ácido carboxílico de la estructura penicilánica **1** utilizando la cupla EDC/HOBt.² El siguiente paso consistió en el acoplamiento del bloque arílico **4** (**Esquema 2**) o aminoacídico **5** (**Esquema 3**) al bloque anterior (**1**) los cuales fueron previamente derivatizados a la funcionalidad amidoxima (**7** y **9**).

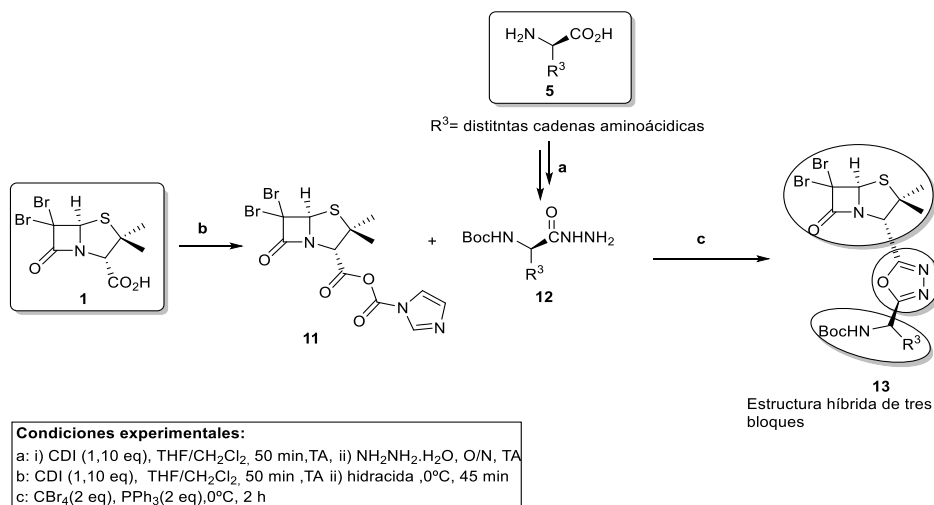


Esquema 2



Esquema 3

En el caso de la síntesis del anillo oxadiazólico con disposición 1,3,4 (**3**), fue lograda mediante la activación ácida de **1** con CDI, seguido de un acoplamiento con la hidracida deseada (**12**) y la posterior deshidratación en el mismo balón con Ph₃P y CBr₄.³ (**Esquema 4**).

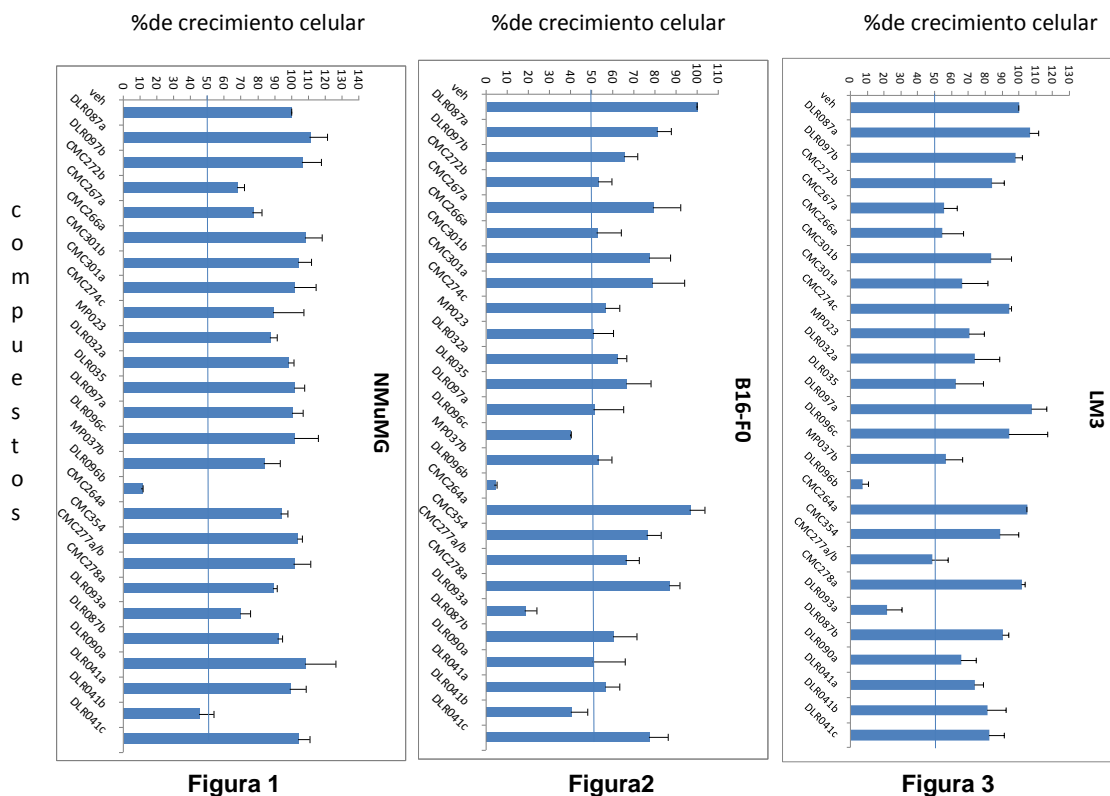


Esquema 4

En algunos casos las ciclaciones para formar el anillo oxadiazólico no fueron exitosas, obteniéndose solamente el producto de acoplamiento entre los otros dos bloques (unión entre la subestructura penicilánica y la subestructura arílica o aminoácida), como es el caso del producto nombrado como DLR096c (**Figura 6**). Estos compuestos también fueron ensayados en las pruebas biológicas.

Todos los esquemas sintéticos fueron realizados en el Instituto de Química Rosario por el grupo de investigación del Dr. Mata.

Se determinó la actividad antiproliferativa *in vitro* de 25 compuestos híbridos a una concentración 20 μM en dos líneas tumorales murinas: B16-F0 (melanoma) (**Figura 2**) y LM3 (adenocarcinoma mamario) (**Figura 3**), y en la línea no tumoral NMuMG (epitelio mamario murino normal) (**Figura 1**). Estos ensayos fueron realizados en el Instituto de Química y Físicoquímica Biológicas (UBA – CONICET) por el grupo de investigación de la Dra. Roguin.⁴



En las pruebas con células normales (NMuMG), los compuestos nombrados como DLR096b (**Figura 4**) y DLR041b (**Figura 5**) resultaron ser citotóxicos. El resto de los compuestos se agrupan en aquellos que no inhibieron la proliferación a una concentración 20 μM o aquellos que inhiben entre un 70-90%. De los compuestos no citotóxicos en células NMuMG, DLR096c (**Figura 6**) y DLR093a (**Figura 7**) resultaron ser los más activos en células de melanoma murino (B16-F0) y uno solo, DLR093a fue activo contra células de adenocarcino mamario (LM3).

Los valores de IC_{50} para DLR096c y DLR093a en células de melanoma, en células NMuMG, y los valores de potencia relativa (PR) se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1

Derivado	IC_{50} (μM) ^a B16F0	IC_{50} (μM) ^a NMuMG	PR ^b
DLR096c	24 \pm 8	90 \pm 3	3.75
DLR093a	13 \pm 3	34 \pm 8	2.61

^aLas concentraciones molares de compuesto requeridas para inhibir un 50% el crecimiento celular se determinaron a partir de curvas dosis-respuesta. Los resultados representan la media \pm ES de al menos tres experimentos diferentes.

^bPR: Potencia relativa: indica cuántas veces más potente es el compuesto en la línea tumoral respecto a la línea de células no tumorales.

En la **Tabla 2** se muestran los valores de IC_{50} para DLR093a en células de adenocarcinoma mamario, en células NMuMG, y los valores de potencia relativa (PR).

Tabla 2

Derivado	IC ₅₀ (μM) ^a LM3	IC ₅₀ (μM) ^a NMuMG	PR ^b
DLR093a	12±1	34 ± 8	2.83

^aLas concentraciones molares de compuesto requeridas para inhibir un 50% el crecimiento celular se determinaron a partir de curvas dosis-respuesta. Los resultados representan la media ± ES de al menos tres experimentos diferentes.

^bPR: Potencia relativa: indica cuántas veces más potente es el compuesto en la línea tumoral respecto a la línea de células no tumorales.

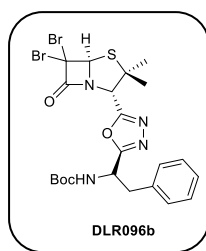


Figura 4

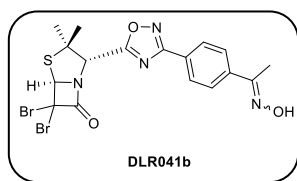


Figura 5

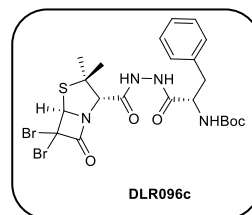


Figura 6

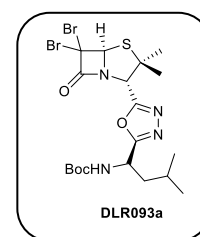


Figura 7

Conclusiones

Se desarrolló un total de 25 compuestos híbridos utilizando bloques de construcción con actividad biológica intrínseca conocida: una subestructura penicilánica, una subestructura arílica o aminoacídica y un anillo 1,2,4-oxadiazólico.

De todos los compuestos híbridos ensayados, los más activos fueron DLR096c en la línea B16-F0, y DLR093a en las dos líneas tumorales, B16-F0 y LM3. DLR096c resultó ser 3.75 veces más activo en células B16-F0 que en NMuMG, mientras que el compuesto DLR093a es aproximadamente 2-3 veces más potente en células tumorales.

Referencias

- 1- Viegas-Junior, C.; Danuello, A.; Da Silva Bolzani, V.; Barreiro, E.J.; Fraga, C.A. *Curr. Med. Chem.* 2007,**14**, 1829-1852.
- 2- Hamzé, A., Hernandez, J-F., Fulcrand, P., Martinez, J.J. *Org. Chem.*, 2003, **68**, 7316-7321
- 3- Rajapakse, H., A.; Zhu, H.; Young, M. B.; Mott, B. T; *Tetrahedron Letters*, 2006, **47**, 4827-4830.
- 4- Cornier, P.; Delpiccolo, C.; Mascali, F.; Dora B. Boggian, D.; Ernesto G. Mata, E.; Cardenas, M.; Blank, V.; Roguin, L.; *Med. Chem. Commun.*, 2014, **5**, 214.

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN *IN VITRO* DE 2-ESTIRILQUINOLINAS SUSTITUIDAS Y ANÁLOGOS DE REDUCCIÓN FRENTE A *LEISHMANIA AMAZONENSIS*

Ayelen Luczywo,¹ Ismael Pretto Sauter,² Mauro Javier Cortez Veliz,² y Silvia Elizabeth Asís.¹

¹Universidad de Buenos Aires. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia y Bioquímica. Junín 956. CABA. elizabet@ffybu.uba.ar.

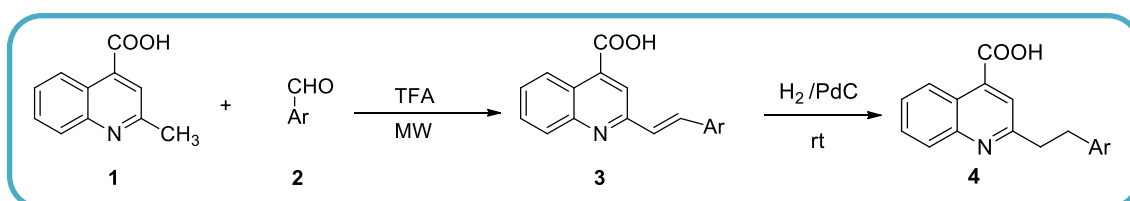
²Laboratório de Imunobiologia de Leishmania Instituto de Ciências Biomédicas Av. Prof. Lineu Prestes, 1374 Cidade Universitária. São Paulo. Brasil.

Introducción

La leishmaniasis es una enfermedad infecciosa, crónica, endémica, causada por distintas especies del parásito *Leishmania spp.* Se estima que cada año se producen entre 700.000 y un millón de nuevos casos y entre 20.000 y 30.000 defunciones a nivel mundial.¹ El tratamiento actual de esta parasitosis constituye aún un problema, debido al fenómeno de resistencia originado por el parásito a las drogas en uso, a la elevada toxicidad de las mismas y a la dificultad que presentan éstas de ser administradas por vía oral. Por lo tanto existe una necesidad urgente de encontrar como alternativa terapéutica nuevas moléculas que sean de fácil obtención, económicas y de administración oral. En la literatura se describe una diversidad de productos naturales con actividad antiprotozoaria, siendo el núcleo de quinolina el fragmento estructural de un gran número de compuestos naturales y sintéticos que poseen una amplia variedad de actividades biológicas. De una planta medicinal boliviana, *Galipea longiflora*, se aislaron quinolinas sustituidas principalmente 2-alkilquinolinas y 2-fenilquinolinas, estos alcaloides demostraron ser activos frente a *Leishmania spp.*² Con el fin de aumentar la actividad leishmanicida, hemos preparado una serie de ácidos 2-arylvinil-4-quinolincarboxílicos.

Materiales y métodos

Los ácidos 2-estiril-4-quinolincarboxílicos se sintetizaron en dos etapas.³ Primero, el ácido 2-metil-4-quinolincarboxílico se obtuvo mediante la reacción de Pfitzinger, utilizando isatina y acetona como reactivos de partida, medio básico, y mediante calentamiento convencional. En una segunda etapa, los derivados de 2-estirilquinolinas **3** se sintetizaron mediante la condensación de Knoevenagel asistida por irradiación de microondas, utilizando el precursor **1** y diversos arilaldehídos **2** con catálisis ácida de trifluoroacético (TFA). Este catalizador homogéneo hizo posible obtener los ácidos, estereoselectivamente, 2-arylvinil-4-quinolincarboxílicos **3** con estereoisomería *trans*. Los análogos de reducción **4** se obtuvieron por hidrogenación catalítica (Esquema 1).



Esquema 1.



La inhibición del crecimiento de *L. amazonensis* (IFLA/BR/67/PH8) se evaluó mediante ensayos de actividad *in vitro* en el estadio promastigote del parásito. La concentración inhibitoria del crecimiento del parásito se determinó mediante ensayo de MTT (Bromuro de 3- [4,5-dimetil-2-tiazolil] -2,5-difenil-2H-tetrazolio) después de 72 h utilizando el software Prism[®] 5.0. Cada ensayo se llevó a cabo por duplicado en dos experimentos independientes (29.3 μM - IC₅₀, previamente determinado). Se evaluó la citotoxicidad de los compuestos y la actividad de promastigotes a través de inmunofluorescencia en células de macrófagos de médula ósea (BMMs). Para la infección de macrófagos, 8×10^4 (ensayo citotóxico) o 2×10^5 (inmunofluorescencia) BMM se sembraron en placas de 96 pocillos o 24 pocillos, respectivamente, 24 h antes de los experimentos.

Resultados

Se obtuvieron 21 productos en tiempos cortos y con rendimientos moderados a altos de reacción (60-90%), 13 no están descriptos en la literatura. El método utilizado en la síntesis de quinolinas **3** resultó ser más ventajoso y ecológico en comparación con otras metodologías informadas. Seis de ellos se destacaron por su actividad frente a promastigotes de *L. amazonensis* en el ensayo de MTT (63,6; 53,7; 46,7; 40,2; 29,3 μM). Sólo uno de ellos resultó citotóxico, y en posteriores ensayos de BMMs se determinó que si bien no disminuye significativamente la cantidad de células infectadas con respecto al control, sí se observa una disminución del 40-53% en cuanto a la cantidad de parásitos por célula, en dos de los compuestos evaluados a una concentración 29,3 μM .

Conclusiones

En el estudio de estructura actividad (SAR) se observó que la posición del cloro como sustituyente en el fenilo del grupo estirilo no modifica la actividad, mientras si se trata de un grupo nitro la posición *para* es un requerimiento estructural, mientras que en la posición *meta* presenta citotoxicidad. Los resultados obtenidos son alentadores para el rediseño de nuevos análogos sintéticos a fin de modular la actividad frente a *Leishmania amazonensis*.

Referencias

- 1- <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/leishmaniasis>. 13/02/2019.
- 2- Fournet A. et al. Bioorg. and Med. Chem. Letters. 2003, 13, 891-894.
- 3- Muscia, G. C.; Asís, S. E.; Buldain, G. Y. Med. Chem. 2017, 13, 448-452.

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO OSMÓTICO DE MUESTRAS DE HÍGADO EN PRESENCIA DE SOLUCIONES DE SACAROSA CONFINADAS EN PLACAS DE ALGINATO DE CALCIO. SU APLICACIÓN A LA CICATRIZACIÓN DE HERIDAS

Ma. Guadalupe Bertoluzzo¹- Stella Maris Bertoluzzo^{1,2}- Alicia del Rosario Bertoluzzo¹- Nicolás Bertoluzzo¹

¹Taller de Física-Facultad de Cs. Bioquímicas- Suipacha 531. (2000) Rosario

²Facultad de Cs. Médicas. Santa Fe 3100. (2000) Rosario

E mail: mgbertol@hotmail.com

INTRODUCCION: La sacarosa, azúcar de mesa, actúa como desbridante, antibacteriano, antiséptico, desodorante, regenerador del tejido vascular perilesional y, en resumen, como cicatrizante, todo ello debido a su capacidad de absorción de líquidos del citoplasma de las bacterias y de las células superficiales del lecho de la herida; pero éstas, al contrario que las bacterias, están conectadas unas con otras, por lo que no se produce deshidratación de las mismas, sino una migración de líquidos y sangre de los sustratos profundos a la superficie de la herida, llegándose a formar micro capilares, haciendo una herida más nutrida y húmeda, que ayuda al desbridaje de la misma, evitando los malos olores al acabar con los esfacelos y el sustrato bacteriano, haciendo, en resumen, una cicatrización más fisiológica, rápida, limpia, barata y consolidada. En este trabajo se analiza el fenómeno de ósmosis en tejido animal en presencia de soluciones de sacarosa de distinta concentración para determinar la concentración mínima que produce extracción de agua de la célula y a partir de esa concentración, elaborar placas de alginato de calcio conteniendo soluciones de sacarosa con el objeto de lograr una forma más práctica de utilizar sacarosa como cicatrizante natural.

MATERIALES Y METODOS: Se utilizó hígado de ternera. Se prepararon 10 soluciones de sacarosa de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 y 50 %P/P en las que se colocaron trozos de hígado de igual forma y tamaño previamente pesados (mi) y se los dejó durante 1 hora. Al cabo de la misma, se filtraron las soluciones y se secaron los trozos de hígado y se registró su masa (mf). Se graficó el porcentaje de agua que salió o entró en el tejido en función de la concentración de las soluciones. Para preparar las placas, se utilizó alginato de sodio al 3% utilizando como solvente la solución de sacarosa. Se homogeneizó y se vertió en una placa de Petri conteniendo una solución de cloruro de calcio al 2%, se formó así, una placa de alginato de calcio conteniendo la solución de sacarosa. Dado que en el hígado la enzima catalasa, que cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno, es muy abundante, se analizó la presencia de catalasas en la solución de sacarosa luego de haber incubado los trozos de tejido. Para determinar la actividad de la misma, se colocó en tubos de vidrio, 100 µl de la solución, a continuación se le agregó 100 µl de Triton X-100 al 1% y 100 µl de peróxido de hidrógeno al 30%. La catalasa descompone el peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno, produciéndose burbujas que son atrapadas por el Tritón, formando una columna de espuma. Se agitó vigorosamente y al cabo de 5 minutos se midió la altura de la columna de espuma formada.

RESULTADOS: La relación de la diferencia de masas, después de haber incubado el tejido en la solución de sacarosa y la masa inicial, dividido por la masa inicial y multiplicada por 100, en función de la concentración de las soluciones de sacarosa es lineal: $y = (-0,36 \pm 0,01) x + (9,2 \pm 0,3)$ con coeficiente de regresión $r = -0,99697$. Para una solución de sacarosa 0,745 M, la masa del tejido fue igual antes y después de



incubarla en la solución, por lo que se deduce que la osmolaridad de la solución es similar a la del tejido. Se registró la actividad de catalasa en la solución después de haber incubado el tejido obteniéndose una relación lineal con la concentración de la solución: $y = (1,15 \pm 0,08) x + ((5 \pm 2)$ con coeficiente de regresión, $r = 0.98699$, evidenciándose la salida de agua del tejido para soluciones concentradas. Teniendo en cuenta este resultado, se elaboraron placas de alginato de calcio con solución de sacarosa de 40% y se colocaron sobre trozos de tejido verificándose la migración de agua desde el tejido hacia el exterior.

REFERENCIAS: 1) Aplican el azúcar como cicatrizante natural de heridas leves-El1Digital.www.el1digital.com.ar/.../aplican-el-azucar-como-cicatrizante-natural-de-heridas-leves. 2) Importancia de la sacarosa para la cicatrización de heridas infectadas. Maritania Vizcaíno César, et al. Rev Cub Med Mil vol.42 no.1 Ciudad de la Habana ene.-mar. (2013). 3) Simple Assay for Measuring Catalase Activity: A Visual Approach. Tadayuki Iwase et al. Scientific Reports volume 3, Article number: 3081 (2013)

**DISEÑO DE NUEVOS ANÁLOGOS DE TRIAZOLILPEPTIDILPENICILINAS EN LA
BÚSQUEDA DE COMPUESTOS CON ACTIVIDAD ANTITUMORAL**

Patricia G. Cornier[‡], Nadia L. Martiren,[‡] Ernesto G. Mata,[‡] Elizabeth Barrionuevo,[‡]
Yanina Bellizzi,^{*} Viviana Blank,^{*} Leonor Roguin^{*}

[‡]Instituto de Química Rosario (CONICET-UNR), Departamento de Química Orgánica,
Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario,
Rosario, 2000, Argentina, cornier@iquir-conicet.gov.ar

^{*}Instituto de Química y Físicoquímica Biológicas (UBA – CONICET), Facultad de Farmacia
y Bioquímica, UBA, Junín 956, C1113AAD, Buenos Aires

Introducción: La terapéutica del cáncer, requiere la constante búsqueda y el desarrollo de nuevos y mejores fármacos, debido a los fenómenos de resistencia y complejidad que presenta esta enfermedad. Encontrar respuestas a esta problemática mediante el desarrollo, síntesis y análisis de bibliotecas de estructuras potencialmente bioactivas, es uno de los objetivos de nuestras líneas de investigación.

Una de las bibliotecas sintetizadas en nuestro laboratorio, consta de una serie de compuestos híbridos, denominados triazolil aminoacil (peptidil) penicilinas ya que conjugan un derivado penicilánico a un péptido a través de un grupo triazol. El proceso sintético fue llevado a cabo empleando las metodologías de la síntesis orgánica en fase sólida, y más precisamente se empleó como soporte polimérico a la resina de Wang.¹

Estos compuestos fueron evaluados como agentes antiproliferativos *in vitro*, y varios de ellos presentaron una actividad y selectividad destacada. La selectividad, esto es, la acción preferencial sobre el crecimiento de células tumorales respecto de las células normales, es una de las propiedades más buscadas entre los compuestos antitumorales, ya que ésta permite disminuir muchos de los potenciales efectos adversos que se presentan con este tipo de fármacos.

Basándonos en los datos de actividad antiproliferativa obtenidos de estas triazolilpeptidilpenicilinas, diseñamos la síntesis de una serie de nuevos derivados a fin de completar la evaluación de la relación existente entre la estructura y la actividad de las moléculas diseñadas, mejorar los perfiles de solubilidad y permitir mayor elucidación del mecanismo de acción.

Resultados: En la figura 1 se muestran las diferentes estrategias empleadas para obtener los nuevos análogos. Como punto de partida, se tomó como referencia a uno de los compuestos de la primera biblioteca sintetizada, que presentó destacables

características de actividad anticancerígena y selectividad (compuesto 1).^{2,3} Este compuesto seleccionado presenta una cadena peptídica formada por dos aminoácidos, fenilalanina (Phe) y leucina (Leu). Cinco estrategias diferentes se plantearon, a partir de **1**, para obtener diferentes análogos. En **a** se proyectó agregar un aminoácido más a la porción peptídica, para evaluar el efecto del aumento de la longitud de la cadena. En **b** se planteó la formación del análogo que carece del grupo triazol, con el fin de evaluar si el mismo es un requerimiento estructural necesario para la actividad biológica deseada. En **c**, se empleó un soporte polimérico diferente para la obtención de **4**, con el objetivo de que en el producto final quede expuesto un grupo amino primario, y así cambiar la polaridad de las moléculas obtenidas. En **d** la estrategia fue diseñar un proceso de síntesis para introducir variabilidad en la región interna de la molécula, es decir en las zonas contiguas al anillo triazol, intercambiando entre las dos moléculas intervinientes en la reacción de cicloadición 1,3 dipolar, los grupos necesarios para la obtención del anillo heterocíclico.

Otra de las opciones planteadas, **e**, fue el reemplazo de la porción peptídica de las moléculas, por el equivalente peptoide. La principal ventaja que poseen los peptoides es su bioestabilidad, ya que su esqueleto de glicina *N*-sustituido es resistente a proteasas.⁴ Además permiten incorporar en su secuencia una amplia diversidad de cadenas laterales a través de una fácil síntesis en fase sólida.

Seis de los compuestos sintetizados han sido evaluados por el grupo de investigación del Instituto de Química y Fisicoquímica Biológicas (UBA-CONICET), Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA. La actividad antiproliferativa *in vitro*, se evaluó inicialmente a una concentración 20 μM en una línea de células no neoplásicas utilizadas como control (NMuMG: células de epitelio mamario murino normal) y en una línea tumoral murina (B16-F0, melanoma). Sobre la base de los resultados obtenidos, se determinaron los valores de IC_{50} de aquellos derivados que inhibieron más de un 50% la proliferación celular en la línea B16-F0, y a fines comparativos, se determinaron también los valores de IC_{50} de estos compuestos en NMuMG. De esta manera, se calculó la Potencia Relativa ($\text{PR} = \text{IC}_{50} \text{ NMuMG} / \text{IC}_{50} \text{ línea tumoral}$), un parámetro que indica cuántas veces más potente es el compuesto en la línea tumoral respecto a la línea de células no tumorales.

Conclusión: Se llevaron a cabo variadas modificaciones estructurales a partir de una triazolilpeptidilpenicilina seleccionada. El análisis de los resultados de las pruebas biológicas de los compuestos modificados pretende determinar los requerimientos indispensables para la actividad antitumoral, fragmentos relacionados con la toxicidad, y otros parámetros de la relación estructura-actividad. En cuanto a la potencia relativa, uno de los compuestos del grupo **2**, presentó un valor bastante cercano al compuesto de referencia **1** ($\text{PR} \sim 30$), y está previsto realizar estudios adicionales con el mismo.

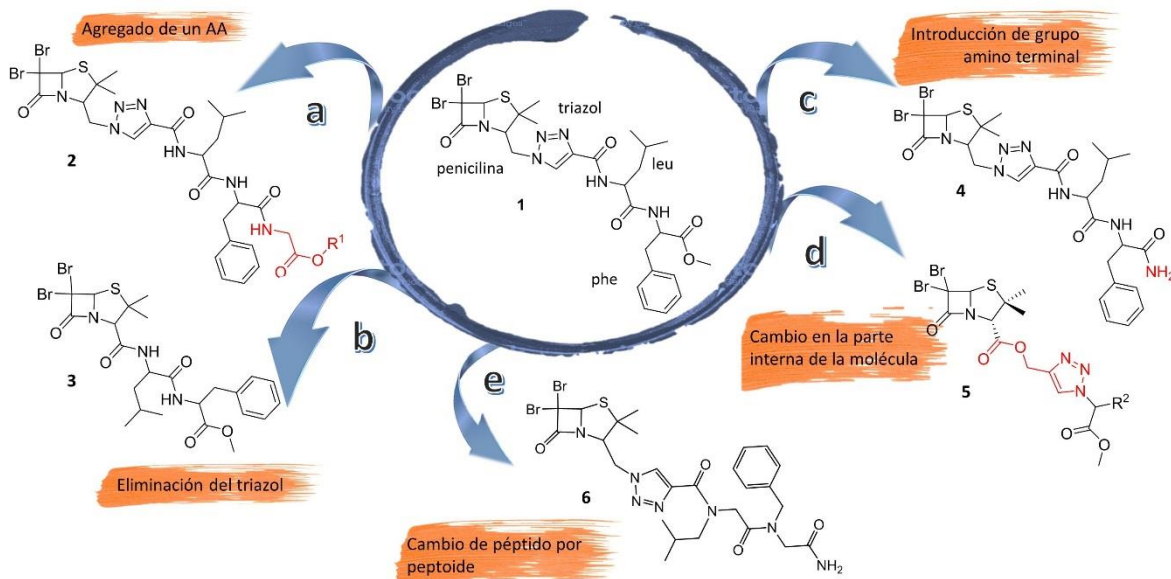


Figura 1

Referencias:

1. Solid-phase based synthesis of biologically promising triazolyl aminoacyl (peptidyl) penicillins. Cornier, P.G; Boggián, D.B.; Mata, E.G., Delpiccolo, C.M.L., *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 632.
- 2.- In vitro anticancer activity and SAR studies of triazolyl aminoacyl(peptidyl) penicillins. Cornier, P.G.; Delpiccolo, C.M.L.; Mascali, F.; Boggián, D.B.; Mata, E.G. Cárdenas, M.; Blank, V.; Roguin, L.P. *MedChemComm.*, 5, 214, **2014**.
3. A novel penicillin derivative induces antitumor effect in melanoma cells. Blank V., Bellizzi Y., Zotta E., Cornier P.G., Delpiccolo C.M.L., Boggián D.B., Mata E.G., Roguin L.P. *Anticancer Drugs*, **2018**, 29(5):416-428
- 4.- PNAS February 26, **2008** 105 (8) 2794-2799. Peptoids that mimic the structure, function, and mechanism of helical antimicrobial peptides. N. P. Chongsirawatana, J. A. Patch, A. M. Czyzewski, M. T. Dohm, A. Ivankin, D. Gidalevitz, R. N. Zuckermann, and A. E. Barron.

POTENCIAL TERAPÉUTICO DE EXTRACTOS DE ANFIBIOS DEL LITORAL ARGENTINO: OPTIMIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD INHIBITORIA FRENTE A LA ENZIMA MAO B

Aimaretti, Florencia María; Spinelli, Roque; Húmpola, María Verónica; Siano, Álvaro Sebastián

Laboratorio de Péptidos Bioactivos- Departamento de Química Orgánica- FBCB-UNL. Km 0, 3000, RN168, Santa Fe. asiano@fcb.unl.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Las Monoamino-oxidasas (MAO) A y B son enzimas mitocondriales responsables de la desaminación oxidativa de un gran número monoaminas, entre las que se encuentran la serotonina, la dopamina, la noradrenalina y la adrenalina, importantes neurotransmisores del SNC y SNA. La gran afinidad de MAO B por bencilaminas y feniletilaminas (Ma y cols., 2004) denota su importancia en la degradación de monoaminas, y por lo tanto en la desactivación de estos neurotransmisores (Sullivan y cols., 2004). Es por ello que la regulación de la actividad de la MAO B es responsable del enraizado interés en los fármacos Inhibidores de la MAO B para el tratamiento de enfermedades neurodegenerativas y en especial de la Enfermedad del Parkinson (EP) (Riederer y cols., 2004; Guay, 2006).

Actualmente, el tratamiento de la EP incluye inhibidores de las MAOs no selectivos a los cuales se le asocian diversos efectos secundarios. Por tal motivo, la búsqueda de nuevos inhibidores selectivos de la MAO-B que puedan ser propuestos como posibles fármacos para el tratamiento de la sintomatología de la EP es primordial para mejorar las terapias existentes.

OBJETIVO

Poner a punto un ensayo en microplaca con el que se pueda evaluar selectivamente la actividad enzimática de la MAO B y posteriormente, utilizando el ensayo, evaluar y seleccionar extractos de anfibios con potencial inhibitorio de dicha enzima.

RESULTADOS

Desarrollo del ensayo selectivo para evaluar actividad enzimática de la MAO B

La técnica seleccionada consiste en reacciones acopladas. En primer lugar, la Bencilamina sufre una desaminación oxidativa catalizada por la MAO B que da como productos benzaldeído, amoníaco y peróxido de hidrógeno (Christ y col., 1973).

El peróxido de hidrógeno reacciona con O-Dianisidina (cromógeno) en una reacción catalizada por la peroxidasa de rábano (horseradishperoxidase, HRP) para dar un compuesto de color naranja, cuya absorbancia se lee espectrofotométricamente (Kireyko y col., 2005).

Una vez elegida la técnica, se adaptó el ensayo a un volumen final de 100µL y tomando como referencia el kit de Cellbiolabs, INC (OxiSelect™ Monoamine Oxidase Assay Kit), se

ajustaron los volúmenes de cada reactivo para poder utilizar la mínima cantidad posible.

Aislamiento de la fracción mitocondrial de cerebro de rata

Las ratas Wistar fueron sacrificadas mediante decapitación con guillotina**. Luego de la extracción de los cerebros y el lavado de los mismos por inmersión en Buffer fosfato-sacarosa (pH 7,4), se realizó un homogenizado manual del tejido cerebral con la solución buffer mencionada anteriormente. A continuación, mediante centrifugación diferencial, se obtuvo la fracción mitocondrial (Soto-Otero y col., 2001).

Finalmente, las fracciones se reconstituyeron en buffer fosfato - KCl (isotónico) pH 7,4 y se almacenaron a -80 °C.

Determinación de la concentración óptima de Bencilamina y O-dianisidina

Se evaluaron concentraciones crecientes de Bencilamina y de O-dianisidina (desde 0,5 a 32 mM) y se realizó la lectura a 405nm.

La concentración de bencilamina que arrojó un color más intenso y por lo tanto un mayor valor de absorbancia fue la de 4mM. En el caso de la O-dianisidina la concentración final óptima fue de 1mM.

Protocolo para evaluar actividad enzimática de MAO B

El ensayo final se describe a continuación:

Actividad enzimática basal(AEB): 45 µL Solución stock de fracción mitocondrial y 5µL de agua mili Q.

Actividad enzimática en presencia de la muestra(AEM): 45 µL Solución stock de fracción mitocondrial, 2,5 µL de Agua mili Q y 2,5 µL de la muestra a ensayar a las concentraciones deseadas.

Blanco de reactivos(BR): 50 µL de agua mili Q.

Incubación a 30 °C por 30 minutos

Luego agregar 10 µL de solución stock de HRP 5 U/ml (excepto en el blanco de reactivos), 20 µL solución de Bencilamina y 20 µL de solución de O-Dianisidina.

Incubación a 30°C durante 60 minutos y lectura en espectrofotómetro a una longitud de onda de 405 nm.

El porcentaje de inhibición se determinó mediante el siguiente cálculo:

$$\%I = 100 - \left(\frac{\text{Absorbancia Muestra} - \text{Absorbancia Blanco}}{\text{Absorbancia Basal} - \text{Absorbancia Blanco}} \right) \times 100$$

Al realizar el ensayo en presencia de seleginina, inhibidor selectivo, no se desarrolla la reacción de color, reafirmando que la MAO B es la responsable de la generación de color en el ensayo.

Ensayo de screening

Se evaluó la actividad inhibitoria de 11 extractos de pieles de ranas de las especies: *Boana pulchella* (Bp), *Boana cordobae* (Bc), *Pseudis minuta* (Pm), *Pseudis platensis* (Pp), *Physalaemus santafesinus* (Ps), *Pseudopaludicola falsipes* (Pf), *Dendropsophus nanus* (Dn), *Leptodactylus latrans* (Ll), *Leptodactylus mystacinus* (Lm), *Leptodactylus chaquensis* (Lc), *Elachistocleis bicolor* (Eb). Cada extracto fue ensayado a cuatro concentraciones y luego se calculó el IC 50 de cada uno. Los extractos Bp y Bc no mostraron inhibición pero



los demás valores se encuentran entre 88 ± 6 y 610 ± 23 $\mu\text{g/mL}$. **

CONCLUSIÓN

Se ha logrado un protocolo eficiente para obtener un extracto de MAOs parcialmente purificadas. Adicionalmente la optimización de la técnica para evaluar la actividad inhibitoria selectiva de MAO B fue exitosa. No sólo se han obtenido resultados prometedores, sino que además se ha comprobado que el ensayo es de gran utilidad en la búsqueda de compuestos con actividad inhibitoria de la MAO B, permitiendo seleccionar las especies de anfibios más promisorias para comenzar con la purificación de sus extractos, con el objetivo de aislar los compuestos responsables de esta actividad.

**Todos los animales utilizados en la presente investigación fueron manipulados siguiendo protocolos vigentes de la Sociedad Americana de Ictiología y Herpetología (ASIH, 2004), además de la supervisión y aval del comité de bioética de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional del Litoral.

REFERENCIAS

- Amrein, R. 1989. British Journal of Psychiatry. 155: Supplement 6: 66-71
- Kangkang Z., Zhongduo Y., Jie S., Zongmei S. y Yin S., 2016. Journal of Pharmaceutical Research 15: 131-139.
- Méndez-Álvarez E, Soto-Otero R, Sánchez-Sellero I y López-Ribadulla Lamas M. 1997. Life Science 60: 1719-1727.
- Riederer P., Danielczyk W., Grunblatt E., 2004. Neurotoxicology 25: 271-277.

REPOSICIONAMIENTO DE BLANCOS MOLECULARES COMO ESTRATEGIA
PARA LA BÚSQUEDA DE NUEVOS AGENTES TERAPÉUTICOS CONTRA LA
TOXOPLASMOSIS

Lucas N. Alberca¹, Roque C. Dietrich¹, Franco N. Caram¹, Agustina Ganuza², Luciana Gavernet¹, María M. Corvi², Alan Talevi¹

¹ Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Bioactivos (LIDeB), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calles 47 y 115, La Plata (1900), Buenos Aires, Argentina. Mail: atalevi@biol.unlp.edu.ar

² Laboratorio de Bioquímica y Biología Celular de Parásitos, Instituto Tecnológico de Chascomús (INTECH), CONICET, Universidad Nacional de San Martín. Intendente Marino Km 8.2, B7130 Chascomús, Buenos Aires, Argentina

Introducción

La toxoplasmosis es una enfermedad infecciosa causada por el parásito protozoario *Toxoplasma gondii*. La infección puede contraerse a través de la ingesta de carne cruda o poco cocida, leche sin pasteurizar, trasplante de órganos, transfusión de sangre, por transmisión vertical, por contacto directo con las heces de felinos infectados o incluso por ingesta de oocistos esporulados en agua o comida [1]. El *reposicionamiento de blancos moleculares (target repurposing)* implica evaluar compuestos con probada actividad sobre determinado blanco molecular (humano o no) en ortólogos de otra especie [2, 3]. Esta aproximación ha despertado particular interés en el campo de las enfermedades infecciosas y, en particular, de las enfermedades desatendidas.

Recientemente reportamos la actividad tripanocida de cisaprida (proquinético), cinarizina (anti-cinetosis) y paroxetina (antidepresivo), verificando que estas tres drogas inhiben la captación de putrescina en *Trypanosoma cruzi* [4-6]. Considerando que *T. gondii* es auxótrofo para poliaminas [7], en el presente trabajo evaluamos el efecto de estos compuestos en el agente etiológico de la toxoplasmosis.

Materiales y métodos

Para la puesta a punto del ensayo de citotoxicidad de las drogas sobre las células hospedadoras, se incubaron fibroblastos humanos (células hTERT) en placas de 96 pocillos durante 24 hs y luego se cambió el medio con otro conteniendo las distintas drogas en las siguientes concentraciones: 0 (DMSO); 195 nM; 390 nM; 781 nM; 1,562 µM; 3,125 µM; 6,25 µM; 12,5 µM; 25 µM y 50 µM. Las células se incubaron durante 96 hs en condiciones estándares de cultivo y la citotoxicidad se determinó mediante

reducción del bromuro de 3 (4,5 dimetil-2-tiazolil)-2,5-difeniltetrazólico (MTT), leyéndose la absorbancia a 570 nm.

Para el ensayo con parásitos, se crecieron fibroblastos en placas de 96 pocillos durante 24 hs y luego se agregaron 4.000 parásitos fluorescentes (expresan la proteína fluorescente roja) por pocillo. Luego de 4 hs, se incubaron los parásitos en presencia de las drogas (0 (DMSO); 195 nM; 390 nM; 781 nM; 1,562 μ M; 3,125 μ M y 6,25 μ M) durante 4 días en condiciones estándar de cultivo y 96 hs post-infección se midieron los valores de fluorescencia (excitación 544 nm y emisión 590 nm) desde abajo de la placa utilizando un lector de placas BioTek Synergy. Los datos se expresaron como porcentaje de fluorescencia respecto del control con DMSO (100% fluorescencia) y se analizaron utilizando el software GraphPad Prism 6.0.

Resultados

En el caso de cinarizina, no fue posible observar un efecto sobre *T. gondii* dependiente de la concentración a las concentraciones ensayadas. No obstante, se observó un efecto antitoxoplasmático concentración-dependiente tanto para cisaprida ($IC_{50} = 5,9 \mu$ M, Intervalo de confianza 95%: 2,986 - 11,75 μ M) como para paroxetina ($IC_{50} = 2,4 \mu$ M, Intervalo de confianza 95%: 1,784 - 3,281 μ M). En el caso de paroxetina, se estimó un índice de selectividad (con respecto a la célula hospedadora) similar a 5, mientras que en el caso de cisaprida el índice de selectividad estimado fue >8 (ausencia de efecto citotóxico significativo en la célula hospedadora a concentración 50 μ M).

Conclusiones

Hemos aportado evidencia de la aplicabilidad del reposicionamiento de blancos moleculares para identificar potenciales nuevos tratamientos contra la toxoplasmosis. Tanto paroxetina como cisaprida demostraron actividad antitoxoplasmática dependiente de la concentración; en particular, considerando la selectividad, cisaprida parece tener mejor perfil de seguridad, erigiéndose como un potencial nuevo tratamiento seguro contra la toxoplasmosis.

Referencias

[1] Vaz RS et al. Field Actions Science Reports 2011; Special Issue 3. [2] Klug DM et al. Bioorg Med Chem Lett 2016; 26: 2569. [3] Pollastri MP & Campbell RK. Future Med Chem 2011; 3: 1307. [4] Alberca LN et al. J Comput Aided Mol Des 2016; 30: 305. [5] Dietrich RC et al. Eur J Med Chem 2018; 149: 22. [6] Alberca LN et al. Front Cell Infect Microbiol 2018; 8: 173. [7] Cook T et al. Microbiology 2007; 153: 1123.

APRENDIZAJE POR ENSAMBLADO APLICADO A LA BÚSQUEDA DE NUEVOS INHIBIDORES DE CRUZIPAINA

Juan Ignacio Alice, Luciana Piqué, Valentina Hansen, Alan Talevi, Carolina Bellera

Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Bioactivos (LIDeB), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Boulevard 120, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

cbellera@biol.unlp.edu.ar

Introducción: La enzima *cruzipaina* es la principal cisteína-proteasa proteolítica del *Trypanosoma cruzi*, se expresa en todos los estadios de su ciclo de vida; debido a que no presenta homólogos en mamíferos es considerada un blanco terapéutico atractivo para el desarrollo de nuevos tratamientos de la enfermedad de Chagas¹.

Metodología: El aprendizaje por ensamblado (*ensemble learning*) utiliza múltiples algoritmos de aprendizaje para obtener mejores desempeños predictivos que los que podría obtener de forma individual². Se ha demostrado que los clasificadores por ensamble proveen una mejor generalización y precisión que los clasificadores individuales^{3,4}; para realizar estos ensambles de modelos, hemos utilizado 5 esquemas diferentes de combinación del score: promedio del ranking, máximo, mínimo, promedio y promedio del voto. La validación de los modelos obtenidos se realizó mediante técnicas de validación estándar y la selección de un valor de corte adecuado se llevó a cabo mediante la confección y el análisis de gráficas de superficie de *Positive Predictive Value (PPV)*.

Resultados: A partir de datos de actividad disponibles en ChEMBL complementados con compilación bibliográfica se generó y curó una base de datos de 533 compuestos evaluados sobre la enzima. Mediante el entorno R se generaron 1000 modelos clasificadores lineales capaces de discriminar compuestos con o sin actividad inhibitoria sobre la enzima. Los 10 mejores modelos individuales se combinaron en un ensamble de modelos mediante el operador mínimo. A fin de validar la combinación de modelos, se realizó un cribado *in silico* sobre una librería de compuestos conteniendo una pequeña proporción de inhibidores conocidos dispersos entre señuelos generados mediante la aplicación DUD-E⁵. Las métricas calculadas para el ensamble fueron, AUCROC=0.938±0.021, BEDROC= 0.557, FE%1= 21.965. Mediante el análisis de gráficas de superficie del PPV optimizamos el valor de corte del score de manera de disminuir considerablemente la probabilidad de encontrarnos con falsos positivos. El mejor ensamble se aplicó al cribado virtual de las bases de datos DrugBank 4.0⁶ y Sweetlead⁷ dando como resultados la identificación de 36 compuestos químicos (6 de estos fármacos aprobados) con posible actividad tripanocida para un PPV>20%.

Conclusión: Los modelos computacionales basados en el ligando han permitido identificar potenciales inhibidores de *cruzipaina* entre fármacos aprobados para otro uso clínico y derivados de productos naturales.

Referencias:

1. Duschak, V.G. & Couto, A.S., 2009. Cruzipain, the major cysteine protease of *Trypanosoma cruzi*: a sulfated glycoprotein antigen as relevant candidate for vaccine development and drug target. A review. *Current medicinal chemistry*, 16(24), 3174–202.



2. Li, L. et al., 2014. Exploration of classification confidence in ensemble learning. *Pattern Recognition*, 47(9), 3120–3131.
3. Min, S.H., 2016. A genetic algorithm-based heterogeneous random subspace ensemble model for bankruptcy prediction. *International Journal of Applied Engineering Research*, 11(4), 2927–2931.
4. Carbonneau, M.A. et al., 2016. Robust multiple-instance learning ensembles using random subspace instance selection. *Pattern Recognition*, 58, pp.83–99.
5. Mysinger, M.M. et al., 2012. Directory of useful decoys enhanced (DUD-E): Better ligands and decoys for better benchmarking. *Journal of Medicinal Chemistry*, 55(14), 6582–6594.
6. Knox, C. et al., 2011. DrugBank 3.0: A comprehensive resource for “Omics” research on drugs. *Nucleic Acids Research*, 39(SUPPL. 1).
7. Novick, P.A. et al., 2013. SWEETLEAD: an In Silico Database of Approved Drugs, Regulated Chemicals, and Herbal Isolates for Computer-Aided Drug Discovery F. Pappalardo, ed. *PLoS ONE*, 8(11), p.e79568.

NOVELES AMIDAS Y HETEROCICLOS CON ACTIVIDAD ANTICONVULSIVA

Laureano L. Sabatier,^a Pablo H. Palestro,^a Andrea V. Enrique,^b Valentina Pastore,^b Pedro Martín,^b Luciana Gavernet.*^a

^a Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Bioactivos, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, La Plata B1900BJW, Argentina.

^b Instituto de Estudios Inmunológicos y Fisiopatológicos (IIFP, CONICET—Universidad Nacional de la Plata), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. La Plata B1900BJW, Argentina lls@biol.unlp.edu.ar

Introducción.

La Epilepsia es una enfermedad neurológica caracterizada por crisis recurrentes, provocadas por una actividad neuronal anómala, que suelen dar lugar a consecuencias neurobiológicas, cognitivas, psicológicas y sociales.¹

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud más de 50 millones de personas en el mundo sufren Epilepsia.² Si bien la terapia farmacológica es el método más empleado de tratamiento, alrededor de la mitad de los pacientes informan al menos un efecto adverso durante el tratamiento con antiepilépticos (FAEs) de primera línea y un 30 % presenta resistencia a los mismos.³

El hecho de que existan pacientes con crisis que no se puedan tratar adecuadamente con los medios disponibles, hace imprescindible la búsqueda de nuevos fármacos que superen la fármaco-resistencia y presenten menores efectos adversos.

En este trabajo se presenta la síntesis de una familia de estructuras con un esqueleto de oxatiazolidin-4-ona-2,2-dióxido (figura 1) y sus precursores como nuevos candidatos de FAE. El fundamento para seleccionar este andamio químico se basó en su relación bioisostérica con los FAEs clásicos: fenitoína y trimetadona.

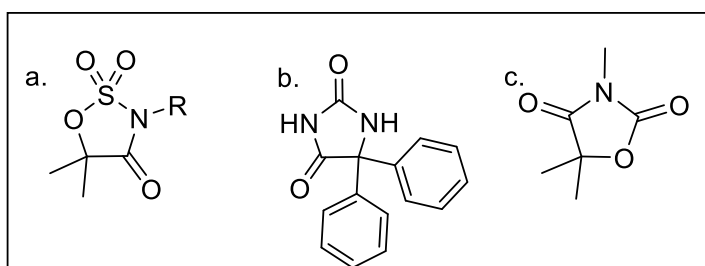
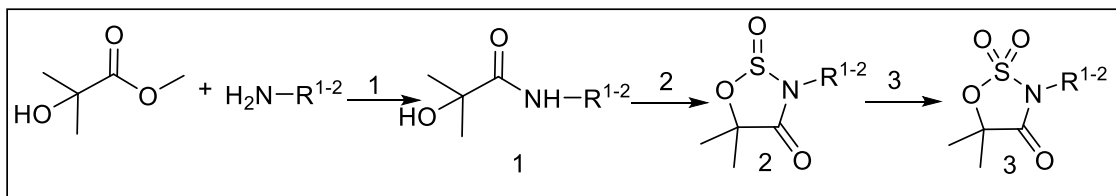


Figura 1. a. oxatiazolidina-4-ona-2,2-dióxido, b. Fenitoína, c. Trimetadona.

El procedimiento sintético involucró la preparación de las correspondientes α -hidroxiamidas (precuroras de los heterociclos) mediante aminólisis de 2-hidroxiisobutil metil éster y la amina correspondiente (Esquema 1).



Esquema 1: (1) Reacción de aminólisis: Radiación microondas y atmósfera de N_2 (2) Reacción de ciclización: $SOCl_2$, trietilamina, (3) Reacción de oxidación: $NaIO_4$, $RuCl_3 \cdot 6H_2O$. Código para compuestos: (1) α -hidroxiamida, (2) N-derivado-1,2,3-oxatiazolidina-4-ona-2-óxido, (3) N-derivado-1,2,3-oxatiazolidina-4-ona-2,2—dióxido. Y R^1 =metilbencil, R^2 =p-fluorbencil.

Ambas α -hidroxiamidas (1) y sus correspondientes derivados heterocíclicos (3) se evaluaron frente a la prueba de inducción de convulsiones por vía eléctrica (MES test) en ratones. La toxicidad también se testeó mediante la prueba estandarizada de Rotorod, que se incluye en la fase primaria de detección anticonvulsiva programa. Al observarse actividad en los compuestos ensayados se iniciaron los estudios de su posible modo de acción. Para ello, se analizó la capacidad de las estructuras para bloquear la isoforma del canal sodio Nav1.2 (blanco molecular de muchos FAEs). Primero, se simuló la interacción entre los compuestos y un modelo 3D de la isoforma Nav1.2 mediante docking molecular. Luego, se validaron las predicciones sobre corrientes Na1.2 empleando la técnica de electrofisiología patch clamp.

Resultados

Síntesis de 2-hidroxiisobutil-amidas N-sustituidas. Las α -hidroxiamidas 1 (R^1 y R^2) se sintetizaron por amonólisis de 2-hidroxiisobutil metil éster (Esquema 1), en condiciones libres de solventes y con calentamiento asistido por microondas (MW). En estas condiciones, los rendimientos fueron del 45% y 40% respectivamente.

Síntesis de N-derivados-5,5-dimetiloxatiazoli-dine-4-ona-2,2-dioxidos. La reacción de ciclación de las α -hidroxiamidas para obtener los correspondientes heterociclos se llevó a cabo siguiendo las condiciones descritas previamente en el Esquema 1. Inicialmente, se obtuvieron los monóxidos cíclicos a través de la reacción de las amidas con cloruro de tionilo y trietilamina. Luego, los compuestos se oxidaron con $NaIO_4$ y $RuCl_3$ para producir los derivados finales. Los rendimientos de las reacciones fueron 52 % y 58 % respectivamente.

Ensayo in vivo. Se evaluaron los cuatro compuestos empleando el ensayo MES. Se siguieron los procedimientos estándares propuestos por el Programa de detección de tratamientos para la Epilepsia (ETSP) de los Institutos Nacionales de Salud (NIH)⁴. Los compuestos se administraron a ratones por vía intraperitoneal a las dosis más bajas del programa (30 y 100 mg / Kg), y todos los ensayos se realizaron a las 0,5 y 4 horas. Los 4 compuestos sintetizados (figura 2) demostraron actividad anticonvulsiva a menos de 100 mg/ Kg y no presentaron neurotoxicidad. Estos resultados son alentadores ya que esas condiciones posicionan a los compuestos como candidatos prometedores para continuar con pruebas biológicas sucesivas.

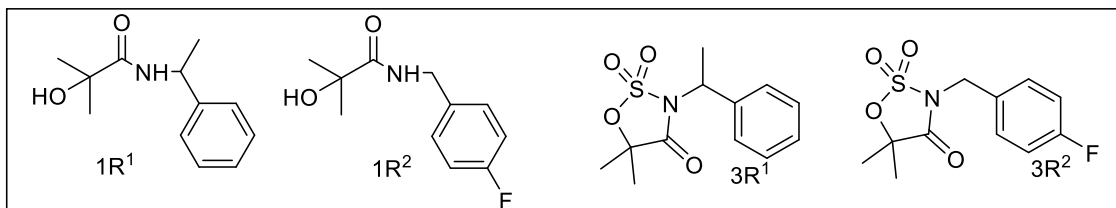


Figura 2. Compuestos sintetizados

Estudios in silico y electrofisiología. Inicialmente, las moléculas fueron evaluadas en un modelo 3D del canal de sodio en la isoforma Nav1.2 con el software Autodock Vina⁵. Se definió un valor de corte de -8.1 kcal / mol para diferenciar compuestos activos de inactivos. Los resultados sugirieron que las amidas son candidatos más pobres para bloquear el canal Nav1.2 ya que ninguna de ellas pudo superar el valor corte, mientras que la estrategia virtual propuso a los compuestos 3R¹ y 3R² como bloqueantes de Nav1.2.

Para proponer el modo de acción de las drogas y validar los resultados del acoplamiento molecular se evaluó la actividad in vitro de los cuatro compuestos en las corrientes de Na⁺ transportadas a través de la isoforma del canal hNav1.2, expresada de forma estable en células HEK 293 mediante el uso de la configuración de célula completa. Los resultados arrojaron una inhibición en la corriente por parte de los compuestos 3R¹ y 3R² y no así como sus amidas precursoras.

Estos resultados son consistentes con las predicciones del modelo de docking.

Conclusiones

Se obtuvieron cuatro nuevos compuestos con actividad anticonvulsiva en modelo MES. Adicionalmente se demostró la elevada capacidad predictiva del modelo de docking, permitiendo sugerir el mecanismo de acción de las drogas 3R¹ y 3R².

Referencias

1. Pacreu, S. et al. Anaesthesia management in epilepsy surgery with intraoperative electrocorticography. *Rev. Esp. Anestesiología y Reanimación*. **65**, 108–111 (2018).
2. Organización Mundial de la Salud. (2018). <https://www.who.int/es/newsroom/fact-sheets/detail/epilepsy>
3. McCorry, D., Chadwick, D. & Marson, A. Current drug treatment of epilepsy in adults. *Lancet Neurol.* **3**, 729–735 (2004).
4. Kupferberg, J. P. "The NIH Anticonvulsant Drug Development (ADD) Program: preclinical anticonvulsant screening project," in *Molecular and cellular targets for antiepileptic drugs*. (1997)
5. Palestro, P. Búsqueda de nuevos anticonvulsivos a partir de métodos computacionales. (2016).

INHIBIDORES PEPTÍDICOS DE ACETILCOLINESTERASA: MEJORAMIENTO DE LA ACTIVIDAD INHIBITORIA MEDIANTE DISEÑO RACIONAL

Sanchis, Iván^{1*}; Spinelli, Roque¹; Aimaretti, Florencia María¹; Siano, Álvaro Sebastián¹

¹Laboratorio de Péptidos Bioactivos – Departamento de Química Orgánica – Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas (FBCB) – Universidad Nacional del Litoral (UNL)

*sanchisivan@fbc.unl.edu.ar

Introducción

La acetilcolinesterasa (AChE, E.C. 3.1.1.7) es el blanco molecular más importante en el tratamiento de la Enfermedad de Alzheimer (EA). Esta enzima participa tanto en la hidrólisis de acetilcolina mediante su sitio catalítico (CAS) como en la formación de las placas seniles mediante su sitio aniónico periférico (PAS). La inhibición del PAS, rico en residuos aromáticos, es considerada la estrategia más promisoría para el tratamiento (Pohanka, 2011). Algunos péptidos con actividad inhibitoria del PAS fueron aislados de pieles de anfibios.

En este trabajo, se mejoró mediante diseño racional la actividad inhibitoria de LL, un análogo del péptido Hp-1935, secuencia aislada e identificada por nuestro grupo de trabajo del anuro argentino *Boana pulchella* (Siano y col., 2014). Se evaluaron, además, su actividad antioxidante, de interés por su efecto neuroprotector, y su actividad hemolítica, para estimar la toxicidad de los compuestos.

Metodología

Todos los péptidos se sintetizaron mediante síntesis FMOC en fase sólida. La pureza de los productos se evaluó por RP-HPLC.

La actividad inhibitoria se determinó mediante ensayo de Ellman, utilizando AChE comercial de *Electrophorus electricus*. Se calculó la concentración requerida para lograr el 50% de inhibición (CI₅₀), con el paquete GRmetrics del programa R.

El sitio de acción y mecanismo inhibitorio del LL se determinó mediante estudios cinéticos y simulaciones de docking flexible con el software HADDOCK (Bonvin y col., 2016).

Utilizando la mejor configuración del complejo enzima-inhibidor del docking, se realizó una simulación de dinámica molecular (DM) para luego calcular el espectro de interacción por residuo mediante descomposición de la energía libre teórica, para evaluar la contribución de cada aminoácido al efecto inhibitorio, con el método MM-GBSA y el paquete Amber18. Previo a la corrida de producción de 10 ns, el sistema fue sometido a dos minimizaciones energéticas para optimizar la orientación del solvente, una termalización para elevar la temperatura a 300K y 1ns de equilibración para lograr una correcta densidad. Se utilizó el algoritmo SHAKE para emplear un paso de tiempo de 2fs.

A partir de los resultados y con el objetivo de aumentar la actividad inhibitoria, se diseñaron 8 análogos de sustitución con residuos aromáticos, teniendo en cuenta que la mayoría de los inhibidores del PAS contienen anillos aromáticos o heteroaromáticos y actúan mediante contactos de π -stacking,

Para estudiar la actividad antioxidante de los péptidos se utilizó el ensayo del DPPH y para la actividad hemolítica el ensayo de lisis de glóbulos rojos humanos (GRh).

Resultados

El sitio de acción de LL es el PAS, según indican los estudios de docking y corroboran los ensayos cinéticos, que muestran un mecanismo inhibitorio no competitivo. Analizando las trayectorias de DM y la descomposición por residuo, se encontró que

una prolina en posición 3 es el residuo que más contribuye al efecto inhibitorio, interaccionando con residuos clave del PAS mediante contactos alquil-aromático. Dado esto, se decidió sustituir la prolina por aminoácidos aromáticos para potenciar la interacción, estableciendo contactos de tipo aromático-aromático.

Se sintetizaron 8 nuevos análogos introduciendo Tyr, Trp, Phe y 4-Fluoro-Phe. En tres, se introdujeron dos aromáticos: en lugar de la prolina y en posición 7, a una distancia suficiente para evitar la interacción intramolecular entre las cadenas laterales.

Comparando los valores de CI50 de los análogos y el LL, se ve que ciertas modificaciones aumentan contundentemente la actividad inhibitoria y otras la reducen. El LL presentó una CI50 de 369,13 μ M (286,65-451,61), valor que se redujo hasta 11,99 μ M (10,75-13,23) al sustituir la prolina por triptófano en el análogo más activo, logrando un incremento mayor a 30 veces en la inhibición. El segundo análogo más activo fue el que contiene dos triptófanos, con una CI50 de 56,53 μ M (54,00-59,06).

Los cambios que redujeron la actividad fueron la introducción de Tyr, Phe o 4-fluoro-Phe, que llevaron la CI50 a valores superiores a 1000 μ M. La introducción de Trp sólo en posición 7 generó un aumento en la inhibición mucho más leve, indicando que esa región de la secuencia no sería la principal para el efecto inhibitorio.

La actividad antioxidante también tuvo importantes diferencias entre el LL y los análogos. La introducción de aromáticos incrementó esta actividad. El análogo más activo fue el que tiene dos Trp, que generó una neutralización de radicales DPPH de 87,46% a 200 μ M. Para el análogo con mayor actividad inhibitoria el valor fue 76,86%. En ambos casos se incrementó ampliamente el 21,73% alcanzado por el LL a esa concentración.

En la hemólisis, sólo dos análogos, que contienen dos residuos aromáticos, mostraron actividad hemolítica considerable a las concentraciones ensayadas (200-25 μ M). Los porcentajes variaron entre 19,01% y 98,51%. El análogo de mayor actividad inhibitoria se mostró moderadamente hemolítico sólo a partir de 100 μ M, con un porcentaje de 21,86%.

Conclusiones

La estrategia implementada para potenciar la actividad inhibitoria del péptido LL resultó efectiva. La introducción de Trp a la secuencia en lugar del residuo de mayor energía de interacción predicha por la simulación de DM, produjo un aumento de más de 30 veces en el valor de CI50. La actividad de este análogo lo posiciona entre los péptidos de aminoácidos naturales con mayor acción inhibitoria de AChE reportados, lo que lo convierte en una excelente secuencia de base para el diseño de fármacos en el tratamiento de la EA, considerando además su baja actividad hemolítica, su elevada actividad antioxidante y el hecho que actúa en el sitio PAS de la enzima, principal blanco molecular en el desarrollo de nuevos fármacos. Futuros estudios buscarán entender mejor las características del compuesto, como su actividad inhibitoria sobre AChE humana y su citotoxicidad.

Referencias

- Pohanka, 2011. Cholinesterases, a Target of Pharmacology and Toxicology. BiomedPapMedFacUnivPalackyOlomoucCzechRepub, 2011Sep;155(3):219-230.
- Siano y col., 2014. Antimicrobial Peptides from Skin Secretions of Hipsiboas Pulchellus (anura: Hylidae). JNatProd, v.77,.4 pp.831-841.
- Bonvin y col., 2016. The HADDOCK2.2 webserver: User-friendly integrative modeling of biomolecular complexes. JMolBiol, 428,720-725.

DISEÑO DE NUEVOS INHIBIDORES ESTEROIDALES DE ACETILCOLINESTERASA: DONEPEZILO, UNA MUSA MOLECULAR

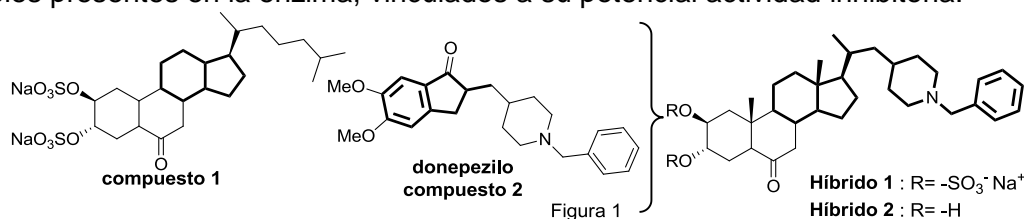
Dante N. Stratico¹, Pau Arroyo Mañez¹ y Victoria Richmond¹

¹Laboratorio de Modelado y Diseño Molecular, UMYMFOR (CONICET-UBA) y Depto. de Química Orgánica, FCEyN (UBA), Pab. 2, Ciudad Universitaria (1428) Bs. As., Argentina. E-mail: vict_richmond@qo.fcen.uba.ar

Introducción: La enfermedad de Alzheimer (EA) es un trastorno neurodegenerativo progresivo cuyo tratamiento es el suministro de compuestos inhibidores de la enzima acetilcolinesterasa (ACE) que permiten incrementar los niveles de acetilcolina (AC) y mejorar así las funciones cognitivas de quien la padece¹.

Con el fin de diseñar de manera racional compuestos más activos, se utilizó como punto de partida el compuesto 2 β ,3 α -dihidroxi-5 α -coleston-6-ona disulfato (**1**), el más activo de la serie². Inspirándonos en el donepezilo (**DON**), se propusieron esteroides híbridos, **H1** y **H2**, para simular computacionalmente su desempeño como inhibidores, como etapa previa a su síntesis.

En este trabajo se presentan los resultados de las dinámicas moleculares y estudios de túneles presentes en la enzima, vinculados a su potencial actividad inhibitoria.



Resultados: Se realizaron cálculos de *docking* y simulaciones de dinámica molecular de 200 ns para los sistemas ACE-híbrido 1 (**S1**) y ACE-híbrido2 (**S2**). Para comparar los resultados, se realizó una dinámica de 100 ns para el sistema ACE-DON a partir su estructura de RX (1EVE)⁴. Los resultados indican que, si bien las cadenas laterales de ambos esteroides poseen un fragmento de **DON**, la conformación que adoptan dentro del bolsillo de la enzima difiere de la del inhibidor comercial. Al igual que ocurre para el esqueleto esteroideal, que en **S1** y **S2**, presenta una interacción con la enzima diferente a la observada con **1**. No obstante, el estudio de túneles que conecten el sitio activo con el exterior de la proteína durante las dinámicas muestra que **H1** bloquea la enzima de manera más eficiente que **H2**, mejorando además considerablemente los resultados obtenidos previamente para **1**⁵.

Conclusiones: A pesar de que las conformaciones obtenidas en el seno de la enzima difieren de las esperadas, la inhibición de los compuestos **H1** y **H2** actúa de forma dual, en el PAS y en el sitio activo, de forma similares a cómo opera el donepezilo. Por otro lado, el estudio de cavidades parece indicar que **H1** bloquea las tres puertas de la ACE de forma más eficiente que ningún otro compuesto estudiado por nuestro grupo hasta la fecha. Esto puede atribuirse al mayor volumen y la forma que posee el **H1**, ya que su esqueleto esteroideal mejora el bloqueo de la entrada principal, mientras que la cadena lateral bloquea las puertas secundarias.

Referencias 1. Shaikh, S.; Verma, A.; *et. al.* *CNS & Neurol. Disord. – Drug targets* **2014**, 13, 391-401. 2. Richmond, V.; Garrido S., G.A.; Murray, A.P.; Maier, M.S. *Steroids* **2011**, 76, 1160-1165. 3. Richmond, V.; Murray, A.P.; Maier, M.S. *Steroids* **2013**, 78, 1141-1147. 4. Kryger G, Silman I, Sussman JL. *Structure*, **1999**; 7, 297–307. 5. Richmond V, Maier MS & Arroyo P. Bases moleculares de la acción inhibitoria de esteroides en acetilcolinesterasa. Comunicación Oral y Poster en XX-SINAQO, Mar del Plata, 11-14 Noviembre 2015.

NUEVO PARÁMETRO EN EL ANÁLISIS COMPUTACIONAL CUANTITATIVO DE INHIBICIÓN DE ACETILCOLINESTERASA

Bruno Falcone¹, Victoria Richmond¹ y Pau Arroyo Mañez¹

¹UMYMFOR (CONICET-UBA) y Depto. de Química Orgánica, FCEyN (UBA), Pab. 2, Ciudad Universitaria (1428) Bs. As., Argentina. E-mail: parroyo@qo.fcen.uba.ar

Introducción: Tres de las cuatro drogas aprobadas por la Food and Drug Administration (FDA) para el tratamiento de la enfermedad de Alzheimer poseen el mismo perfil farmacológico y están destinadas a contrarrestar el déficit de acetilcolina (AC) mediante la inhibición de la acetilcolinesterasa (ACE). Estudios computacionales previos¹ del mecanismo de unión de los esteroides **1** y su análogo desulfatado **2** (ensayos de inhibición de ACE IC₅₀ de 14,59 ± 0,88 μM para **1** y >500 μM para **2**)² revelaron que ambos esteroides se sitúan en el sitio aromático periférico (PAS) de la ACE. Una particularidad de la enzima ACE es que, además de la gran entrada principal al sitio catalítico -a través del PAS-, presenta dos puertas secundarias, lateral (side door, SD) y trasera (back door, BD), que también conectan el sitio catalítico con el exterior y permiten el tránsito de sustrato, productos y solvente hacia y desde la cavidad catalítica³.

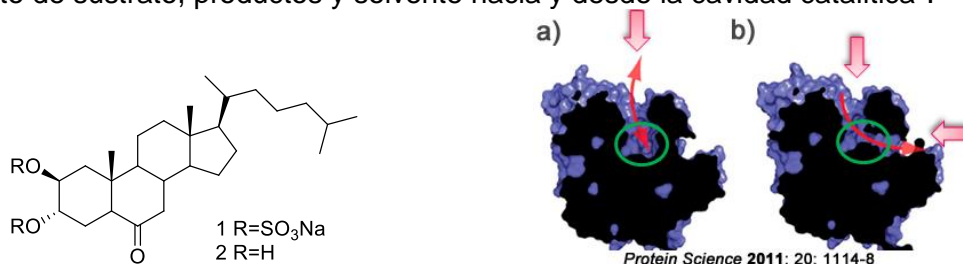


Figura 1: (IZQ) Estructura de los esteroides estudiados. (DER) **a)** estructura terciaria de la enzima con acceso al sitio catalítico exclusivamente por la entrada principal (SAP); **b)** acceso al sitio catalítico a través del SAP y una entrada secundaria.

Resultados y Conclusiones: Se realizaron cálculos de *Umbrella Sampling* para obtener los perfiles energéticos de salida del ligando trimetil amonio (TMA) para la puerta principal (PAS), la puerta lateral (SD) y la puerta trasera (BD). Se realizaron cálculos con los inhibidores **1** y **2** y en ausencia de inhibidor. Se espera que un inhibidor sea más efectivo si produce una disminución en la frecuencia de apertura de cada puerta o si produce un aumento en la barrera energética. En proteínas como la ACE que presenta una gran flexibilidad que se traduce en cambios en el volumen de la cavidad de la enzima, así como la posibilidad de que los ligandos tomen diferentes vías de entrada/escape, es necesario contar con más de un parámetro para cuantificar el poder inhibitorio de los ligandos. Por esta razón, se introdujo como nuevo parámetro de inhibición el cociente entre la barrera energética y la frecuencia de apertura para cuantificar el efecto inhibitorio de los ligandos. Un parámetro de inhibición más alto indicaría un mayor poder de inhibición. En principio esta metodología describe correctamente los resultados experimentales para estos sistemas. Sin embargo, deben estudiarse un mayor número de inhibidores, que actualmente están siendo evaluados, para verificar nuestra hipótesis.

Referencias: 1. Richmond V, Maier MS & Arroyo P. Bases moleculares de la acción inhibitoria de esteroides en acetilcolinesterasa. Comunicación Oral y Poster en XX-SINAQO, Mar del Plata, 11-14 Noviembre 2015. 2. Richmond, V.; Garrido S., G.A.; Murray, A.P.; Maier, M.S. *Steroids* **2011**, 76, 1160-1165. 3. Gilson, M.K.; Traatsma, T.P.; McCammon, J.A.; et al. *Science* **1994**; 263 (5151): 1276-8.

SÍNTESIS DE PROPARGILAMINAS MEDIANTE REACCIONES MULTICOMPONENTES Y EVALUACIÓN BIOLÓGICA COMO POTENCIALES AGENTES ANTITUMORALES.

Maitena Martínez-Amezaga,* Rocío Giordano,[†] Denis N. Prada Gori,* Carina M. L. Delpiccolo,* O. Graciela Scharovsky,[†] Viviana R. Rozados,[†] María J. Rico,[†] y Ernesto G. Mata.*

*Instituto de Química Rosario, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario (UNR); [†]Instituto de Genética Experimental, Facultad de Ciencias Médicas, UNR.
Rosario, 2000, Argentina. martinezamezaga@iquir-conicet.gov.ar

Introducción:

Las propargilaminas han emergido como una clase importante de estructuras para la síntesis de productos naturales u otros compuestos bioactivos, fundamentalmente para un amplio rango de heterociclos que contienen nitrógeno.¹ Además de su utilidad sintética, el núcleo propargilamina ha demostrado poseer interesantes propiedades biológicas y farmacológicas; algunos ejemplos de ello son las pargilinas (**1**)² y sus derivados, que han sido reportadas como inhibidores de la enzima monoamina oxidasa B (MAO-B); el FR-90130 (**2**),³ que se utiliza como antibiótico y la propargil-arilamida **3** con actividad herbicida⁴ (Figura 1).

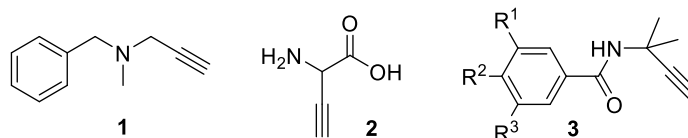
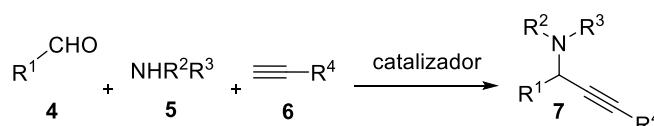


Figura 1

Dentro de las estrategias sintéticas para la construcción de moléculas orgánicas, las reacciones multicomponentes (RMC) resultan ser de particular interés. Mediante las RMC, el producto deseado puede ser obtenido en un solo paso utilizando 3 o más materiales de partida, siendo por esto dichas reacciones una herramienta interesante para la generación de diversidad. En nuestra búsqueda de obtención de complejidad estructural de manera rápida y eficiente, estudiamos una reacción tricomponente tipo-Mannich catalizada por cobre, tanto en solución como en fase sólida, para construir aminas propargílicas terciarias como **7**, Esquema 1. Al combinar las RMC a la síntesis orgánica en fase sólida se suman las respectivas ventajas asociadas a cada una, es decir, la alta convergencia de las RMC a la fácil purificación y automatización de la síntesis en fase sólida,⁵ además, el efecto de pseudo-dilución de esta última, puede ayudar a evitar los problemas de purificación asociados al homoacoplamiento de alquinos terminales en presencia de cobre (acoplamiento de Glasser).

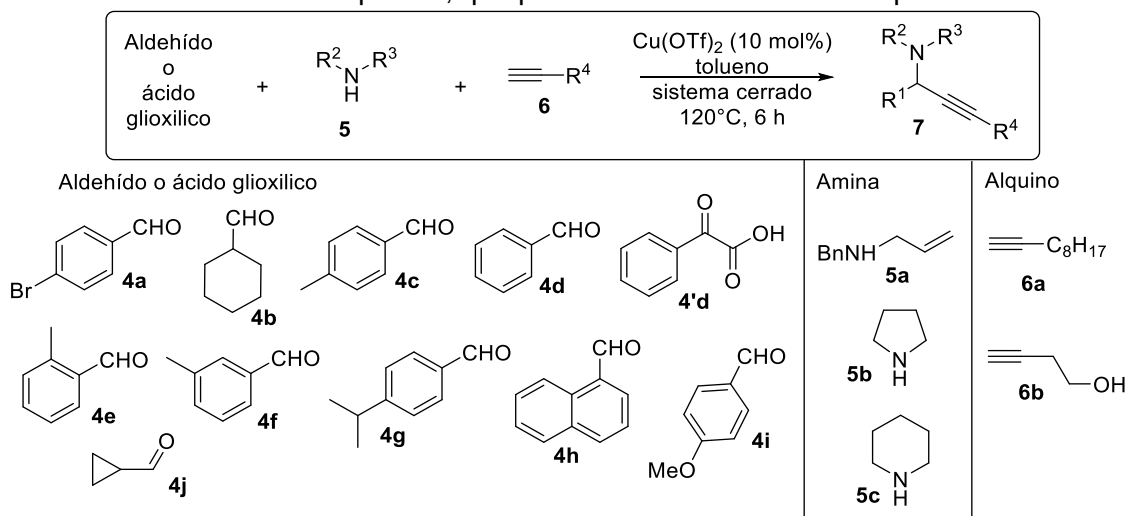


R¹ = alquil, aril o soporte sólido
R², R³, R⁴ = alquil o aril

Esquema 1

Resultados y discusión

Para la síntesis en solución de propargilaminas se evaluaron diversas condiciones de calentamiento, materiales de partida, solventes y catalizadores hasta encontrar las condiciones óptimas, que pueden observarse en el Esquema 2.



Esquema 2

Luego de ese proceso de optimización evaluamos el alcance de la reacción combinando distintos aldehídos (**4a-j**) o ácido gloxílico (**4'd**) con aminas (**5a-c**) y alquinos terminales (**6a-b**) y obtuvimos una pequeña quimioteca de propargilaminas con rendimientos desde buenos a muy buenos (Figura 2).

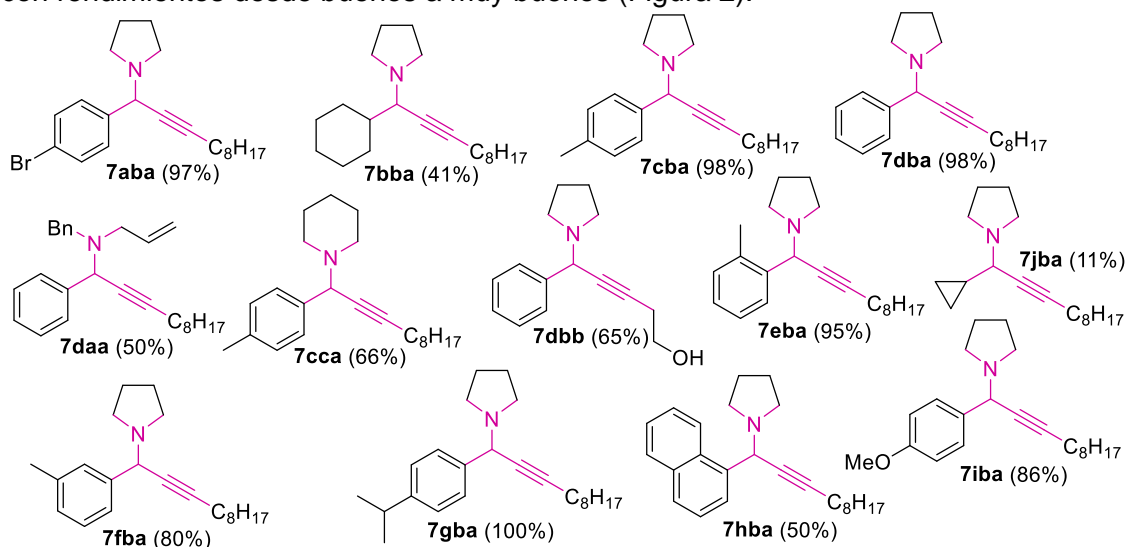
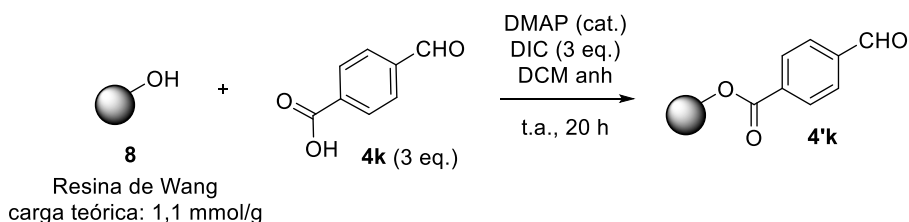


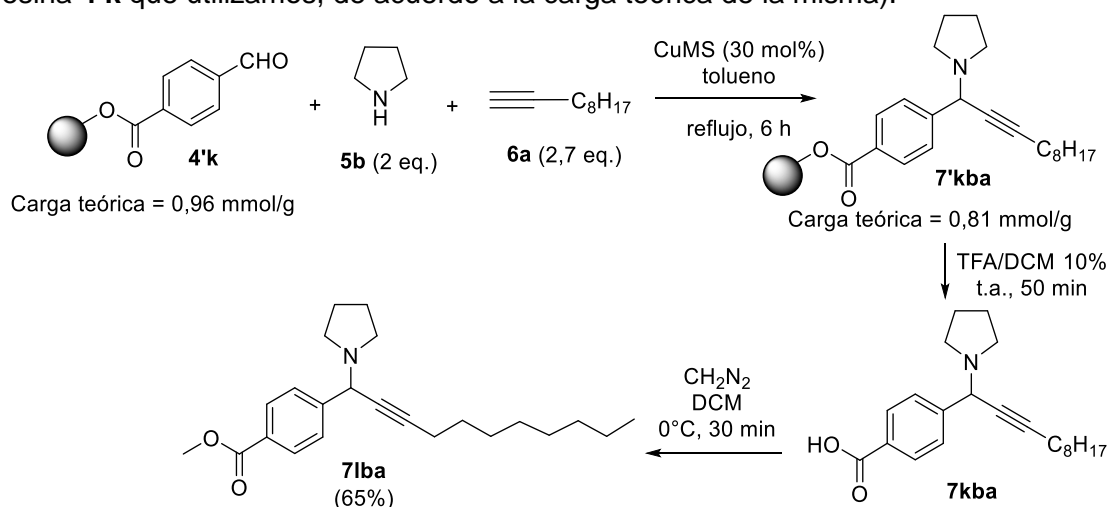
Figura 2

Para transferir la MCR a fase sólida, unimos un aldehído de fácil acceso al soporte polimérico. Para ello, como se muestra en el Esquema 3, se acopló el ácido 4-formilbenzoico (**4k**) a la resina de Wang (**8**, carga teórica: 1,1 mmol/g). Corroboramos la obtención de **4'k** mediante análisis espectroscópico IR y RMN fase gel de ^{13}C de la resina resultante.



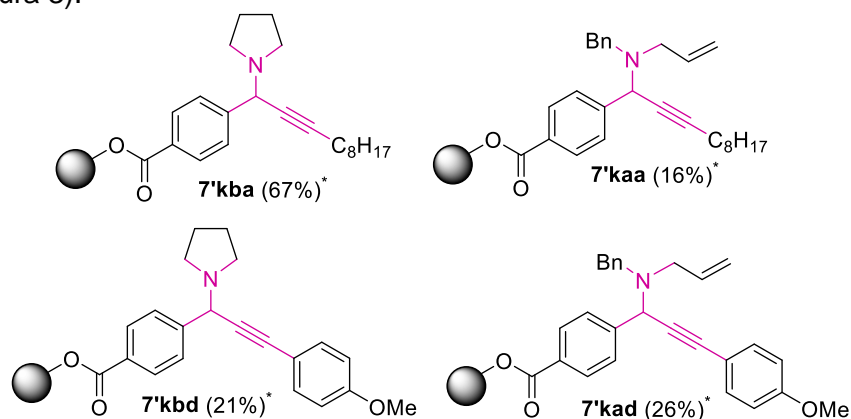
Esquema 3

Luego realizamos un estudio de diferentes catalizadores y encontramos que el cobre(I)-3-metilsalicilato (CuMS) era el más idóneo para la síntesis de propargilaminas en fase sólida propuesta. Así obtuvimos **7'kba** a partir del aldehído soportado **4'k**, en presencia de CuMS, pirrolidina y 1-decino (Esquema 4). Luego de 4 pasos de reacción y purificación mediante columna cromatográfica, aislamos 65% de **7ba** (el cálculo de rendimiento se realizó en base a los moles de aldehído presentes en la masa de resina **4'k** que utilizamos, de acuerdo a la carga teórica de la misma).



Esquema 4

Alentados por estos resultados, llevamos a cabo una serie de experimentos con otras aminas y alquinos hacia el desarrollo de nuevas propargilaminas en fase sólida (Figura 3).



* Los rendimientos entre paréntesis corresponden al éster metílico del producto

Figura 3

Ensayos biológicos

Con el fin de evaluar el posible efecto antitumoral de los compuestos sintetizados, se realizó un screening *in vitro* de las propargilaminas sintetizadas, a una concentración de 100 μ M, sobre células **4T1** (línea celular aislada de tumor de mama



triple negativo espontáneo (estadío IV) desarrollado en ratones BALB/c) y células **MC3T3e1** (línea celular pre-osteoblástica obtenida de embriones de ratones C57BL/6). Se seleccionaron dos propargilaminas **7dba** y **7lba** que fueron las que presentaron una inhibición de la viabilidad celular mayor al 50% sobre las células tumorales, con respecto a las células control no tratadas, sin afectar las células normales. Luego, se estudió el efecto de los compuestos seleccionados en líneas celulares tumorales humanas. Se observó que los compuestos **7dba** y **7lba** presentaron un IC_{50} de 74,05 μ M y 291 μ M respectivamente, frente a células **MDA MB 231** (línea celular proveniente de un adenocarcinoma de mama triple negativo humano, de origen glandular) (500-25 μ M). Cuando se estudiaron las células **PANC-1** (línea celular derivada de carcinoma pancreático humano) (300-10 μ M) los valores obtenidos de IC_{50} de las respectivas aminas propargílicas fueron: 21,59 μ M con **7dba** y 13,56 μ M con **7lba**.

Conclusiones

Hemos encontrado dos metodologías eficientes hacia la síntesis de propargilaminas, tanto en solución, como en fase sólida. Siendo las bibliotecas generadas interesantes para ser evaluadas frente a diferentes objetivos biológicos y como sustratos para nuevas transformaciones químicas.

La evaluación realizada con las propargilaminas sintetizadas permitió seleccionar dos de las mismas como posibles agentes antitumorales. Las propargilaminas que contienen en su estructura una cadena alifática de 8 carbonos y un anillo pirrolidina poseerían la capacidad de disminuir la viabilidad de células tumorales y tendrían una alta selectividad respecto a células normales, lo que ofrece una perspectiva muy interesante para continuar estudiando los diferentes mecanismos de acción implicados en dichas funciones.

Bibliografía:

- (1) Warrington, R. C; Paterson, A.; Boulton, A. A. Composition Containing Propargylamine for Enhancing Cancer Therapy. US PATENT 6,809,120 B1, 2004.
- (2) Lauder, K.; Toscani, A.; Scalacci, N.; Castagnolo, D. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (24), 14091–14200.
- (3) Kuroda, Y.; Okuhara, M.; Goto, T.; Kohsaka, M.; Aoki, H.; Imanaka, H. *J. Antibiot. (Tokyo)*. **1980**, 33 (2), 132–136.
- (4) Merlin, G.; Nurit, F.; Ravanel, P.; Bastide, J.; Coste, C.; Tissut, M. *Phytochemistry* **1987**, 26 (6), 1567–1571.
- (5) Früchtel, J. S.; Jung, G. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1996**, 35 (1), 17–42.

DISEÑO, SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE DAG-LACTONAS COMO ACTIVANTES SELECTIVOS DE PROTEÍNAS RELEVANTES EN CÁNCER Y OTRAS ENFERMEDADES DE ALTO IMPACTO

Ana Bellomo, Eleonora Elhalem, Antonella Scravaglieri, Lucía Gandolfi Donadío y María Julieta Comin

Instituto Nacional de Tecnología Industrial-Química, Av. Gral. Paz 5445, B1650WAB San Martín, Buenos Aires, Argentina, abellomo@inti.gob.ar; eelhalem@inti.gob.ar

Las proteínas quinasas C (PKC) y otras proteínas con dominio C1, como Vav1, han sido identificadas como atractivos blancos terapéuticos para el tratamiento del cáncer, Alzheimer y otras enfermedades.¹

La relevancia de PKCs en cáncer comenzó a conocerse a finales de la década de 1980 cuando se descubrió que eran los receptores de los ésteres de forbol, conocidos promotores de tumores. Desde entonces se asoció la activación de esta familia de proteínas con procesos tumorigénicos. Sin embargo, hay evidencias que posicionan a la activación de PKCs como una estrategia terapéutica válida.²

En el extremo *N*-terminal de PKCs, se encuentra el dominio regulatorio C1. El agonista endógeno del dominio C1 es el segundo mensajero lipofílico diacilglicerol (DAG) que se encuentra en membrana y, en respuesta a estímulos externos a la célula, activa a PKCs mediante una unión transitoria al dominio C1 con afinidad en el orden microMolar. En base a la capacidad del dominio C1 de responder a DAG, se los clasifica en típicos (sensibles) y atípicos (insensibles). Un subtipo de dominio C1 atípico es el que conserva los residuos claves para la interacción con DAG pero que no responde debido a la presencia de residuos cargados. A este grupo pertenecen las PKC atípicas y Vav1, que potencialmente podrían interactuar con análogos de DAG convenientemente diseñados.³

En base a la necesidad de disponer de ligandos con alta especificidad por cada isoenzima, asociado al potencial beneficio terapéutico, en nuestro grupo trabajamos en el desarrollo de activantes selectivos de proteínas con dominio C1. En particular, nos enfocamos en la síntesis de DAG-lactonas, análogos conformacionalmente restringidos del DAG que fueron desarrolladas como ligandos ultrapotentes del dominio C1 y su estructura sencilla permite realizar estudios de estructura-actividad.⁴

En este trabajo presentamos la síntesis de dos nuevas familias de DAG-lactonas para el desarrollo de nuevas drogas contra el cáncer basadas en las siguientes premisas:

- 1) El diseño racional de nuevos análogos de DAG lactonas metabólicamente más estables, reemplazando el grupo éster por grupos heterocíclicos.

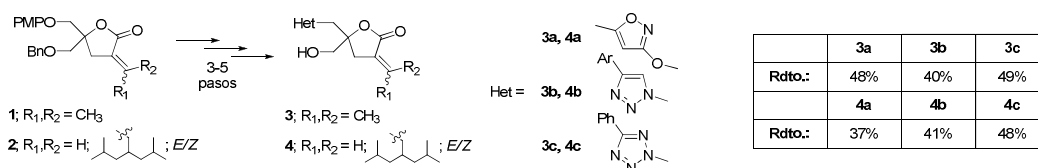


Figura 1. DAG-lactonas con grupos heterocíclicos sintetizadas hasta el momento

- 2) El diseño racional de nuevos ligandos que interactúen con los dominios atípicos de Vav1.

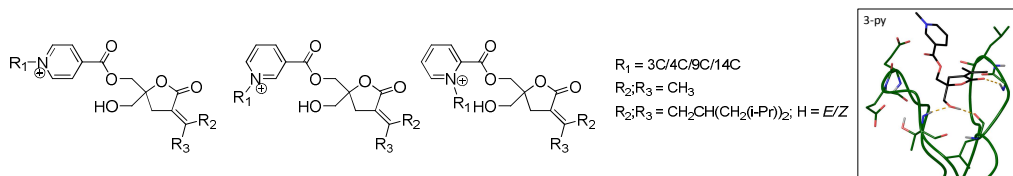


Figura 2. Estructuras y docking de nuevos análogos de DAG-lactonas como ligandos de Vav1

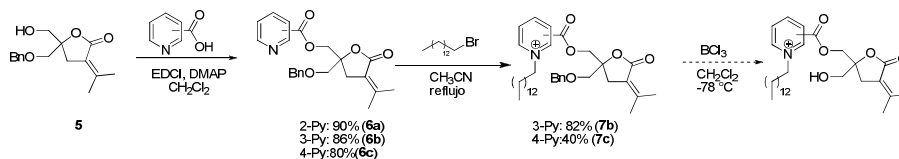


Figura 3. Ruta sintética desarrollada para la obtención de DAG-lactonas catiónicas

Estas DAG-lactonas, además de poseer los grupos necesarios para interactuar con los residuos conservados del sitio de unión al ligando del dominio C1, contienen grupos cargados capaces de formar pares iónicos con los aminoácidos del sitio activo del dominio C1 de Vav1.

Actualmente se está llevando a cabo la evaluación biológica de los compuestos sintetizados hasta el momento. Asimismo, se estudiará la estabilidad metabólica de los compuestos sintetizados en base a 1) mediante ensayos enzimáticos.

Referencias

- Mochly-Rosen, D.; Das, K.; Grimes, K. V. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2012**, *11*, 937.
- Antal, C. E.; Hudson, A. M.; Brognard, J.; Newton, A. C.; Kang, E.; Zanca, C.; Wirth, C.; Stephenson, N. L.; Trotter, E. W.; Gallegos, L. L.; et al. *Cell* **2015**, *160* (3), 489–502.
- Geczy, T.; Peach, M. L.; El Kazzouli, S.; Sigano, D. M.; Kang, J.-H.; Valle, C. J.; Selezneva, J.; Woo, W.; Kedei, N.; Lewin, N. E.; et al. *J. Biol. Chem.* **2012**, *287* (16), 13137–13158.
- a) Marquez, V. E.; Blumberg, P. M. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36* (6), 434–443. b) Elhalem, E.; Donadio, L. G.; Zhou, X.; Lewin, N. E.; García, L. C.; Lai, C. C.; Kelley, J. A.; Peach, M. L.; Blumberg, P. M.; Comin, M. J. *Bioorganic Med. Chem.* **2017**, *25* (12), 2971–2980.



7-Química Biológica

EVALUACIÓN BIOLÓGICA DE LOS EXTRACTOS DE *Eupodium Pittieri*: UN HELECHO EMPLEADO EN COLOMBIA PARA EL CRECIMIENTO DEL VELLO FACIAL

Sección: Química Biológica

INTRODUCCIÓN

Eupodium pittieri es un helecho de la familia *Marattiaceae* (pteridofita), cuyo material vegetal en estado joven es empleado para el crecimiento del vello facial en el municipio de Acevedo, Huila (Colombia). En la actualidad, no hay suficientes y relevantes soportes científicos acerca de la toxicidad y diversidad de los metabolitos secundarios de esta planta. El objetivo de esta investigación fue realizar el análisis fitoquímico preliminar [1,2], evaluar el efecto biocida sobre *Artemia salina* y el potencial alelopático sobre semillas de *Lactuca sativa* de los extractos obtenidos.

RESULTADOS

Metabolitos Secundarios

Mediante las pruebas fitoquímicas, se determinó la presencia de flavonoides en los extractos clorofórmico y metanólico (Tabla 1). Adicionalmente, las pruebas mostraron la presencia de saponinas, alcaloides, esteroides y/o triterpenos en los tres extractos.

Tabla 1. Identificación de metabolitos secundarios del helecho Eupodium pittieri.

METABOLITOS	PRUEBA	Extracto Hexánico	Extracto Clorofórmico	Extracto Metanólico
Flavonoides	Shinoda	-	++	+++
	Zn/HCl	-	+	-
	H ₂ SO ₄	++	-	-
Saponinas	Salkowoski	++	-	-
	Burchard	++	+	+++
	Dragendorff	++	+++	+
	Mayer	+	+	++
Alcaloides	Wagner	+++	+	++
	Bouchardat	++	+	+
	Sonnencheins	+	+	+
Fenoles	FeCl ₃	++	+	-
Azucares reductores	Fehling	++	+	-
Aminoácidos libres	Ninhidrina	-	-	-
Esteroides y/o Triterpenos	Lieberman-Buchard	++	+	+++
Glicósidos	Antrona	++	+	-
Carbohidratos	Molish	-	-	-

- +++ Alta Presencia
- ++ Media Presencia
- + Baja Presencia
- Presencia Negativa

Determinación de Toxicidad sobre *Artemia salina*

Los resultados del bioensayo con *Artemia salina* a las 24 horas fueron procesados con el programa estadístico *Statgraphics centurion XVI* versión 16.2.04, obteniéndose la concentración letal media (CL₅₀) de 794.3 ppm, 791.5 ppm y 676.0 ppm para los extractos hexánico, clorofórmico y metanólico, respectivamente. Estos resultados indican que de acuerdo con el CYTED (Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo) los extractos presentan toxicidad leve, determinándose así su bajo potencial biocida [3] (Figura 1).

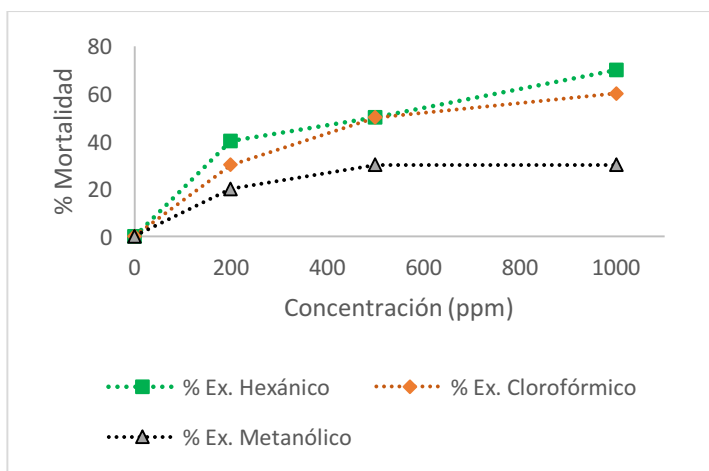


Figura 1. Porcentaje de mortalidad de *A. salina* L. en función de la concentración de los extractos de *E. pittieri*.

Efecto Alelopático

Los extractos clorofórmico y metanólico presentaron un comportamiento inhibitor de germinación a 200 ppm en comparación con el comportamiento inducido por la exposición al Gesaprim® (herbicida pre-emergente) empleado como control. Simultáneamente, los blancos: Agua y Tween 80 permitieron un mayor número de semillas germinadas, así mismo, el extracto Hexánico presentó un efecto promisorio en la germinación de *L. sativa* (Tabla 2).

Tabla No. 2. Datos de germinación de *L. sativa*

Tratamiento	Semillas germinadas valores promedio.		
	24 horas	48 horas	72 horas
Agua Cristal	3,0	7,0	8,0
Tween 80 al 5%	1,0	5,0	7,0
Gesaprim 200 ppm	1,0	3,0	4,0

E. Hexánico 200 ppm	2,0	6,0	7,0
E. Cloroformo 200 ppm	1,0	3,0	4,0
E. Metanolico 200 ppm	1,0	4,0	5,0

En la tabla No. 3 y en las figuras No 2 y 3 se evidencia la acción de los tres extractos (200 ppm) de promover el crecimiento radicular de las semillas de *Lactuca sativa*, encontrándose ligeras variaciones en comparación con el proceso de germinación. Por ello, se realizó un análisis estadístico para evidenciar de manera significativa las variables con mayor incidencia en el efecto alelopático por medio de análisis de varianza (Anova) con índices de confianza del 95%.

Tabla No. 3. Datos de crecimiento radicular.

Tratamiento	Crecimiento Radicular (cm)					Promedio
	Caja 1	Caja 2	Caja 3	Caja 4	Caja 5	
Agua Cristal	1,0	0,8	0,8	0,6	0,8	0,8
Tween 80 al 5%	0,3	0,9	1,1	0,8	0,9	0,8
Gesaprim 200 ppm	1,3	0,8	1,4	1,8	1,5	1,4
E. Hexánico 200 ppm	1,3	1,6	1,3	1,8	1,5	1,5
E. Cloroformo 200 ppm	1,3	1,0	0,9	1,1	0,8	1,0
E. Metanolico 200 ppm	1,3	1,3	0,9	1,5	1,1	1,2

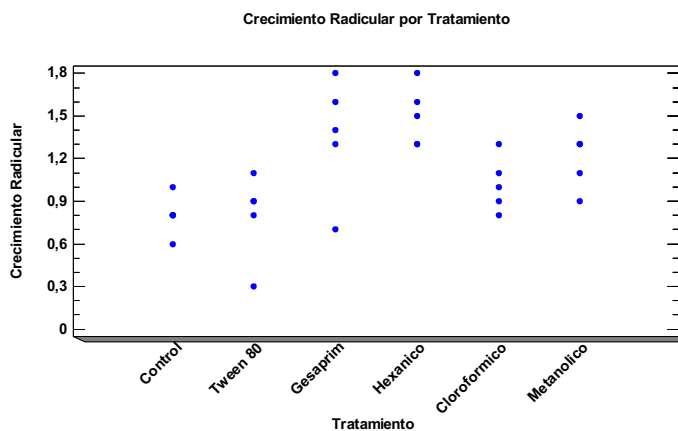


Figura 2. Crecimiento radicular por tratamiento empleado.

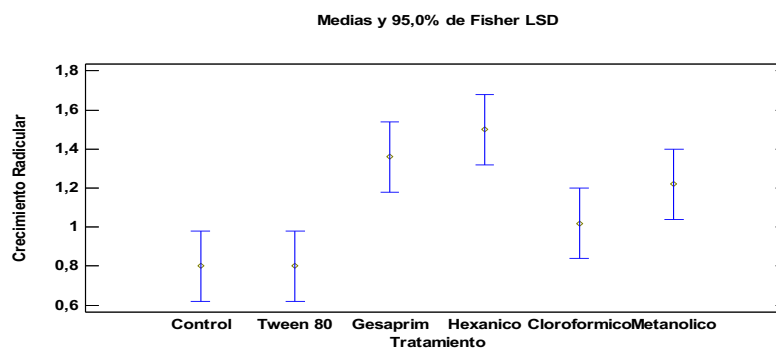


Figura 3. Diferencias de medias significativas al 95%.

CONCLUSIONES

Se logró identificar la variedad de metabolitos secundarios presentes en *E. pittieri*, mediante las distintas pruebas cualitativas. Por lo tanto, alcaloides, terpenos, flavonoides, esteroides, cumarinas y azúcares reductores dieron positivo en los extractos de esta pteridofita.

Los valores de concentración letal media para *Artemia salina*, que se estimaron para los extractos hexánico, cloroformico y metanólico fueron 794.3 ppm, 791.5 ppm y 676.0 respectivamente; destacándose la baja toxicidad de los extractos. Adicionalmente, se observó que el extracto cloroformico inhibió significativamente la germinación de las semillas de *Lactuca sativa* en comparación con los otros dos extractos a 200 ppm. Finalmente, se logró apreciar que los tres extractos de *Eupodium pittieri* promovieron el crecimiento radicular de las semillas de lechuga a una concentración de 200 ppm y durante 24 horas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Domínguez, J. A. (1985). "Métodos de Investigación Fitoquímica". Editorial Limusa. México D.F.
- [2] Campusano, Y. Fonseca, L. Almeida, M. Fonseca, A. Reytor, N. 2010. *Tamizaje fitoquímico de extractos etéreo, alcohólico y acuoso de hojas de Pteris vittata L.* Universidad de Buenos Aires – Argentina. Revista Química Viva. Vol. 9. No. 1. Abril de 2010. Pp. 30-34.
- [3] CYTED: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. 2014. Tomado de: <http://www.cytcd.org>

Autores

Castañeda-Gómez, Jhon F. ^{1*}



Doctor en Ciencias, Universidad Surcolombiana, Neiva (Colombia).
jhon.castaneda@usco.edu.co

Morales, L. Aldemar²

Licenciado en formación en Ciencias Naturales: Física, Química y Biología de la Universidad Surcolombiana, Neiva, Huila (Colombia). moralesk12.aml@icloud.com

Valderrama, C. Yilber. A³

Licenciado en formación en Ciencias Naturales: Física, Química y Biología de la Universidad Surcolombiana, Neiva, Huila (Colombia). caracho27@hotmail.com

^{1,2,3} *Grupo Químico de Investigación y Desarrollo Ambiental y Semillero de Investigación en Química de la Universidad Surcolombiana SIQUS. Programa de Licenciatura en Ciencias Naturales y Educación Ambiental. Universidad Surcolombiana, Neiva- Huila, Colombia.*

EVALUACIÓN DEL POTENCIAL LARVICIDA DE LA RESINA DE *HYMENAEA*
COURBARIL L. (ALGARROBO)

Anaya-Gil Jorge¹, Ramírez Leidy¹, Blanco Jihan¹, Bermúdez-Tobón Adriana² y Gaitán-Ibarra Ricardo¹

1. Grupo de Investigación Productos Naturales, Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Universidad de Cartagena. Cartagena-Colombia.

2. Grupo de Investigación Hidrobiología, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Cartagena. Cartagena-Colombia.

RESUMEN

Introducción: Colombia es un país agrícola por excelencia y el uso de plaguicidas se ha convertido en una necesidad básica en los cultivos para controlar enfermedades, insectos, malezas y otros organismos que interfieren en la producción, eventos que originan pérdidas hasta del 40% [2]. Sin embargo, los insecticidas se encuentran entre las herramientas agrícolas que están asociadas al daño ambiental [3], debido a que provocan acumulación residual e impactos negativos en la salud humana [7]

Como alternativa, se ha propuesto el uso de bioplaguicidas, los cuales presentan ventajas tales como alta biodegradabilidad, baja toxicidad, y una alta diversidad estructural que puede llegar a eliminar o retrasar la aparición de resistencia. Muchas plantas presentes en nuestra región pueden ser utilizadas como potencial fuente natural para la obtención de bioinsecticidas, como es el caso del algarrobo (*Hymenaea courbaril* L.) cuya resina es rica en terpenos y flavonoides, metabolitos a los cuales se les han comprobado propiedades insecticidas [1]. Es por esta razón que se escogió la resina de esta planta como objeto de ensayos que evalúan la acción larvicida sobre *Drosophila melanogaster*, la cual es considerada una plaga para muchos debido a su potencial nocivo en diversas plantaciones; las larvas consumen el sustrato y los adultos transportan esporas de levaduras, hongos patógenos y ocasionalmente nemátodos. Se escogió las larvas en estadios 1 y 2, debido a que los genes que codifican para el citocromo p450, no se encuentran en su pico de actividad (este citocromo es el encargado del metabolismo de insecticidas y compuestos xenobióticos [7]).

Metodología: la resina de *Hymenaea courbaril* L. se recolectó en el municipio de María La Baja (Bolívar, Colombia). El extracto total etanólico de la resina se sometió a fraccionamiento en hexano, cloroformo y acetato de etilo, los marcos residuales de cada fracción fueron redisoluertos en etanol, obteniéndose seis fracciones que posteriormente fueron evaluadas como larvicidas determinándose en ellas la presencia de terpenos y compuestos fenólicos. Se realizaron bioensayos, tomando 10 larvas en estadios 1 y 2 por cada concentración evaluada [2]. Para cada una de las evaluaciones biológicas el control positivo fue imidacloprid [5] a una concentración de 10.000ppm y el blanco etanol.

Del extracto total se probaron las siguientes concentraciones: 800, 1500, 3000 y 10000 ppm [6]. Posteriormente se realizaron las soluciones de cada una de las fracciones (acetato de etilo, cloroformo, hexano, y fracciones etanólicas de cada una de ellas) y se probaron las concentraciones de 250, 500 y 800 ppm. Se evaluaron 3 réplicas por cada concentración por duplicado. En cada caso, se observó y registró a los 5 días el número de pupas presentes. Finalmente se procedió a realizar el análisis estadístico respectivo.

Resultados y discusión: La caracterización fitoquímica del extracto total se corresponde con lo reportado en estudios de este tipo, los cuales afirman la presencia de terpenos y compuestos fenólicos (flavonoides y cumarinas), compuestos a los que se atribuye acción insecticida [1].

En general sólo dos de las 22 soluciones ensayadas mostraron mortalidades por encima del 50%. Con el extracto total etanólico el porcentaje más alto de letalidad fue del 35.18% a una concentración de 1500 ppm, además se observa que la letalidad del mismo no es dependiente de las concentraciones utilizadas.

Igualmente se observó que los porcentajes de letalidad obtenidos con las fracciones fueron más altos que los del extracto total, con lo cual se comprueba que, al reducir la complejidad del mismo, se potencia el efecto tóxico. Los ensayos mostraron que los porcentajes de letalidad más altos se obtuvieron con la fracción etanólica de cloroformo (56,35%) y la fracción de hexano (55,83%) a una concentración de 500 ppm, el análisis fitoquímico para ambas mostró presencia de terpenos y ausencia de flavonoides, por lo que se podría afirmar que la acción tóxica puede ser atribuible a los terpenos.

Conclusiones: Los porcentajes de letalidad más altos se encontraron en la fracción hexano y la fracción etanólica de cloroformo. A pesar que las fracciones de hexano y etanólica de cloroformo, a una concentración de 500 ppm, fueron las que presentaron una mayor acción larvicida, no superan a las reportadas en la literatura para *Drosophila Melanogaster* con extractos o fracciones naturales, se espera que a medida que se purifiquen las fracciones, se alcancen concentraciones iguales o superiores a las reportadas. Los ensayos fitoquímicos realizados permiten inferir que la acción larvicida es atribuible a los terpenos.

Referencias

1. Alzate L., Arteaga D. y Jaramillo Y., (2008). Propiedades farmacológicas de algarrobo (*Hymenaea courbaril* L.) de interés para la industria de alimentos. Revista La Sallista de Investigación, 5(2), 100-112.
2. Badii, M. y Varela, S. (2008). Insecticidas Organofosforados: Efectos sobre la Salud y el Ambiente. Culcyt //Toxicología de Insecticidas, (28), 5-17.
3. Devine, G., Eza, D., Ogusuku, E., y Furlong, M. (2008). Uso de Insecticidas: Contexto Y Consecuencias Ecológicas. Rev. Peru. Med. Exp. Salud Publica, 25(1), 74-100.
4. Alarcon, J., Lamilla, C., & Cespedes, C. L. (2013). Insecticidal activity of sesquiterpenes skeleton synthesized by the conventional Robinson annulations reaction on *Drosophila melanogaster*. Industrial Crops and Products, 42(1), 268- 272.
5. Charpentier G, Louat F, Bonmatin JM, Marchand PA, Vanier F, Locker D, Decoville M. (2014) "Lethal and sublethal effects of imidacloprid, after chronic exposure, on the



insect model *Drosophila melanogaster*." *Environmental Science and Technology*. 1;48(7):4096-102.

6. Suazo F., González, M., Urbina, P., Pastene, N., Sáez, C., Serri G. & Chávez E. (2012). Actividad insecticida del aceite esencial de *Lepechinia chamaedryoides* (Balb.) Epling en *Drosophila melanogaster*. *Gayana Botánica*, 69(2), 256–266.

7. Jiménez, L. y Merchant, H. (2003). *Biología celular y molecular* (Vol. 1). Editorial Pearson education, 1ª edición, México, 2003.

Lugar de trabajo: Universidad de Cartagena, Campus de la Salud, Barrio Zaragocilla. Cartagena de Indias-Colombia. Código postal 130015.

Correo: rigaitan2003@yahoo.es

Sección: Química biológica

SÍNTESIS, EVALUACIÓN, QSAR ANTITUBERCULOSIS Y CRIBADO MOLECULAR DE COMPUESTOS DERIVADOS DEL ÁCIDO HIDROXICINÁMICO.

Pierine España Puccini, Daniel Insuasty Delgado, Edgar Márquez Brazón

Universidad del Norte
Km 5 Antigua Vía Puerto Colombia
Barranquilla, Colombia
Pespana@uninorte.edu.co
insuastyd@uninorte.edu.co
ebrazon@uninorte.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

La tuberculosis (TB) es la primera causa de muerte por enfermedad infecciosa en el mundo, la bacteria responsable es la *Mycobacterium tuberculosis*.¹ La Organización mundial de la salud (OMS) reportó para el año 2018 1.3 millones de muertes por TB en todo el mundo, con una incidencia mundial de 10 millones de infectados siendo la población adulta (mayores de 15 años) la más afectada con el 90% de los casos.² El tratamiento anti-TB es de larga duración (6 meses para cepas susceptibles).³

Como alternativa al uso de estos fármacos se han estudiado diversas moléculas con actividad antituberculosa entre los que se encuentran los ácidos cumáricos.⁴ Estudios reportados por Guzmán y colaboradores demostraron que el ácido cinámico y sus derivados, en especial el ácido 2- cumárico es activo frente a *M. Tuberculosis* con una concentración mínima inhibitoria interesantes.⁵

Este estudio pretende mediante técnicas computacionales y síntesis preparar derivados de tipo éster de los ácidos hidroxicinámicos que poseen mayor potencia de inhibición in vitro de la bacteria en comparación con el ácido hidroxicinámico de partida.

2. METODOLOGÍA

2.1 Cribado Virtual y Cuantificación de la Relación entre la Estructura y la Actividad (QSAR).

Se realizó una búsqueda en la literatura de compuestos activos frente a cepa *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv.

Todos los productos se analizaron mediante técnicas computacionales, a través de los programas GAUSSIAN 09W y CHEMBIOOFFICE 2012, usando el método DFT, con el conjunto de base 6-31++G(d,p)

2.2 Síntesis, detección y caracterización de derivados de tipo éster del ácido 2-hidroxicinámico

La obtención de los ésteres se realizó mediante reacciones de Fischer y reacciones mediadas por cloruro de tionilo. Los compuestos se detectaron por cromatografía de capa

fina (TLC) y se purificaron por cromatografía de columna, utilizando la fase estacionaria de sílica gel

Los compuestos se caracterizaron por:

- Cromatografía gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).
- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

2.3 Evaluación de la actividad antituberculosis de los diferentes derivados.

La actividad antituberculosa de cada compuesto se evaluó mediante el ensayo "Spot culture growth inhibition assay" (SPOTi) frente a cepa *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv y *Mycobacterium bovis* BCG.

2.4 Docking molecular frente a la proteína inhA.

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó la estructura 3D de la enzima enoil-ACP reductasa (INHA) tomada de la base de datos Protein Data Bank (PDB) y para el acoplamiento se utilizó el programa AutoDock v4.2 y DockTools v1.5.4 (15) (ADT) para visualizar.

2. Resultados y Discusión

Se realizó una búsqueda de compuestos en la literatura teniendo en cuenta algunos criterios:

- Cumplir con por lo menos tres de las cinco reglas de Lipinski
- presencia de enlace éster y núcleos farmacofóricos
- características de fármaco;
- actividad biológica frente a *M. Tuberculosis*.

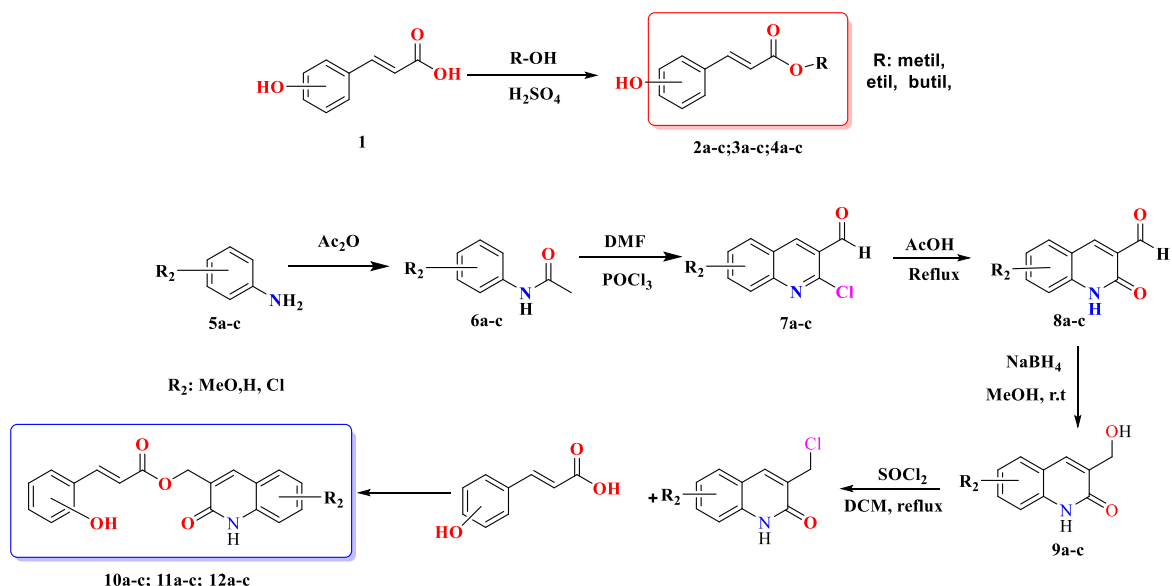
Todos los compuestos se diseñaron mediante técnicas computacionales, a través de los programas GAUSSIAN 09W y CHEMBIOFFICE 2012, usando el método DFT, con el conjunto de base 6-31++G(d,p)

Los ésteres alifáticos se obtuvieron a partir de esterificación de Fischer, utilizando el ácido 2- hidroxicinámico, ácido 3- hidroxicinámico o ácido 4- hidroxicinámico como precursor con un exceso de alcohol y cantidades catalíticas de H₂SO₄, se purificaron por cromatografía de columna. Mediante esta metodología se logró obtener los ésteres **2a-c**; **3a-c**; **4a-c**, con porcentajes de rendimiento entre 45-98%.

Adicionalmente, con el fin de obtener los productos (**10a-c**; **11a-c**; **12a-c**), se realizó la síntesis de las quinolonas, para ello, inicialmente se trataron las anilinas comerciales **5a-c** con anhídrido acético para obtener las acetanilidas **6a-c**. Posteriormente, se obtuvieron las 2-cloro-3-formilquinolinas (**7a-c**). Estos compuestos se hidrolizaron para obtener los productos **8a-c**. (tabla 1). Una vez obtuvieron los quinolin-alcoholes **9a-c** se procedió a realizar un protocolo *one-pot*, iniciando con la adición de cloruro de tionilo (SOCl₂) para la formación de los intermediarios clorados **10a-c** y finalmente, se sometieron a reacción con los ácidos hidroxicinámicos para obtener los productos **10a-c**; **11a-c**; **12a-c** con un rendimiento del 69-72%.

Los productos obtenidos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas de RMN-¹H, ¹³C y espectrometría de masas.

Tabla 1. Síntesis de ésteres derivados de los ácidos hidroxicinámicos



La actividad antituberculosa se evaluó por "Spot culture growth inhibition assay" (SPOTi). En este ensayo todos los compuestos preparados presentaron actividad frente a *M.tuberculosis* y *M.bovis* (BCG) (ver tabla 2). Actualmente, se están a la espera de los resultados para los ésteres aromáticos **10a-c**; **11a-c**; **12a-c**.

Tabla 2. Resultados de ensayo de SPOTi frente a *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv y *Mycobacterium bovis* (BCG)

Compuestos	% de rendimiento	MIC frente a <i>M. bovis</i> (mg/mL)	MIC frente a <i>M. tuberculosis</i> (mg/mL)
2a	90	50	50
2b	45	50	50
2c	89	20	20
3 ^a	89	50	50
3b	92	>50	>50
3c	91	50	50
4 ^a	93	>50	>50
4b	95	50	50
4c	91	50	50

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó la estructura 3D de la enzima enoil-ACP reductasa (INHA) tomada de la base de datos Protein Data Bank (PDB) y para el acoplamiento se utilizó el programa AutoDock v4.2. Posteriormente, se realizó una inspección visual de los resultados en el programa AutoDockTools v1.5.4 (ADT).

Cada compuesto sintetizado fue analizado frente a la enzima INHA de *la M. tuberculosis*, proteína responsable de la resistencia de la bacteria a los medicamentos. Se calcularon los valores energéticos entre la interacción ligando-estructura, En la figura 1 se observan las interacciones de los compuestos **2c** y **10b**.



Figura 1. Imagen de docking molecular del compuesto derivados del ácido 2-hidroxicinámico con sustitución de butilo **2c** y **10b**

4. Conclusiones

Se desarrolló un método para la preparación de una serie de ésteres cinámicos (alifáticos y aromáticos) basado en predicciones computacionales. Los ésteres derivados del ácido 2- hidroxicinámico son los que presentan mejor actividad anti-TB. Mediante docking molecular usando como diana biológica la proteína inhA de la *Mycobacterium tuberculosis*, se revela que posiblemente esta es la ruta de acción de los compuestos.

5. Referencias

1. Ospina, S. La tuberculosis, una perspectiva histórico-epidemiológica. *Infectio* **5**, (2011).
2. World Health. GLOBAL TUBERCULOSIS REPORT 2018. **21**, 277 (2018).
3. Quenard, F., Fournier, P. E., Drancourt, M. & Brouqui, P. Role of second-line injectable antituberculosis drugs in the treatment of MDR/XDR tuberculosis. *Int. J. Antimicrob. Agents* **50**, 252–254 (2017).
4. MET-CNSP-004susceplarvas.pdf.
5. Guzman, J. D. *et al.* 2-Hydroxy-substituted cinnamic acids and acetanilides are selective growth inhibitors of *Mycobacterium tuberculosis*. *Med. Chem. Commun.* **5**, 47–50 (2013).

LA CADENA PEPTÍDICA DE LA HORMONA OREXIGÉNICA GHRELINA ES HIDROLIZADA EN PLASMA

Daniela Lufrano¹, Antonela Fittipaldi¹, Daniel Castrogiovanni¹, Pablo N. De Francesco¹,
Sebastián Trejo², Mario Perelló¹

1. Laboratorio de Neurofisiología, Instituto Multidisciplinario de Biología Celular (CIC-CONICET-UNLP), calle 526 y Cno. Gral. Belgrano, La Plata, (B1906APO), Argentina.

2. Y-TEC (YPF-CONICET), Av. Del Petroleo s/n - (Entre 129 y 143), Berisso (1923), Argentina.

E-mail: dalu07@gmail.com

Introducción

La ghrelina (Ghr) es la única hormona peptídica con capacidad de estimular el apetito en sí mismo y también la preferencia por alimentos calóricos. En individuos sanos, los niveles plasmáticos de Ghr aumentan antes de una ingesta de alimentos programada y luego descienden hasta valores basales¹. En personas con desórdenes del peso corporal, desde obesidad a anorexia nervosa, los niveles basales de Ghr están generalmente alterados. Esto sugiere un aporte a la fisiología de estos desórdenes y presupone un interés biomédico de la hormona.

La Ghr es un péptido de 28 aminoácidos esterificado en la posición 3 (Ser3) con un ácido octanoico². Los primeros cinco aminoácidos, incluido el grupo octanoilo, son indispensables para la unión de la hormona a su receptor específico mediante el cual desencadena sus actividades biológicas^{3,4}. Si bien hay numerosos estudios sobre la hidrólisis del octanoilo^{5,6}, la hidrólisis de la cadena peptídica de la Ghr por acción de proteasas ha sido escasamente explorada.

Se ha descrito que un gran número de hormonas peptídicas son procesadas por proteasas dando lugar a péptidos más cortos cuyas actividades biológicas respecto a la de la hormona parental difieren de manera cuantitativa (actividad más fuerte o más débil) o cualitativa (actividad más específica, opuesta o incluso, completamente diferente). De este modo, el procesamiento proteolítico puede participar en la modulación de la actividad hormonal⁷. Conocer el procesamiento de una hormona y las proteasas involucradas en él, brindan un mejor entendimiento del rol de la hormona tanto en el estado fisiológico como en condiciones patológicas. En el presente trabajo nos propusimos estudiar la hidrólisis de la cadena peptídica de la Ghr por acción de proteasas plasmáticas.

Resultados

Para cumplir con el objetivo propuesto, empleamos análogos de Ghr humana o murino (Ghr 1-19) modificados con isotiocianato de fluoresceína en el extremo C-terminal. Cada análogo fluorescente (F-Ghr) se incubó a 37 °C con plasma de su misma especie. Las mezclas incubadas se analizaron luego por electroforesis en geles de poli(acrilamida) en condiciones nativas (Native-PAGE) con visualización de la fluorescencia bajo luz UV. La proteólisis de la F-Ghr en las digestiones, se evidenció por la presencia de bandas fluorescentes no observadas en los controles del ensayo. El patrón de bandas de la F-Ghr de ambas especies resultó coincidente, sugiriendo un procesamiento equivalente. A fin de

conocer la identidad de los fragmentos producidos por digestión plasmática, las incubaciones se repitieron empleando Ghr sintética conteniendo la secuencia nativa y se analizaron por espectrometría de masas MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight). Los espectros obtenidos permitieron detectar seis péptidos originados por el corte de tres enlaces internos de la secuencia de la Ghr (13-14; 14-15; 15-16) tanto humana como de ratón.

Con el objetivo de analizar si el hígado es una potencial fuente de proteasas plasmáticas que actúan sobre la hormona, la Ghr humana se agregó al medio de cultivo de células de hepatocarcinoma humano (HepG2) crecidas en placa. Tras la incubación a 37 °C en atmósfera de CO₂ (5%), el análisis por MALDI-TOF MS mostró la presencia de los mismos fragmentos derivados de la Ghr que fueron observados en las digestiones con plasma. Para estudiar si las proteasas procesadoras de la Ghr son secretadas al medio, un cultivo de células HepG2 se centrifugó y el sobrenadante se empleó como fuente de proteasas en las digestiones de la F-Ghr humana. Luego, la mezcla incubada se sometió a Native-PAGE, junto a un control negativo y a una digestión plasmática de la F-Ghr como control positivo. Este ensayo mostró actividad proteolítica en el sobrenadante del medio de cultivo con un patrón de bandas coincidente con el obtenido en las digestiones plasmáticas.

Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que la cadena aminoacídica de Ghr es hidrolizada por proteasas del plasma que originan péptidos menores que contienen la porción activa de la hormona. De acuerdo a los péptidos identificados, la región comprendida entre los aminoácidos 13 y 16 de la secuencia de Ghr representa una “zona diana” para la acción de dichas proteasas

Los resultados obtenidos con la línea celular HepG2, sugieren la participación del hígado en el procesamiento de la Ghr al sintetizar proteasas que actúan sobre ella.

La información proporcionada en este trabajo puede ayudar a mejorar los kits de cuantificación de Ghr disponibles comercialmente, los cuales al no contemplar la posible existencia de formas truncadas de la Ghr muestran discrepancias en las mediciones y podrían subestimar los niveles de hormona activa. También esta información puede sentar las bases en la búsqueda de marcadores bioquímicos para desórdenes metabólicos.

Referencias

1. Tschöp M, Smiley DL, Heiman ML. Ghrelin induces adiposity in rodents. *Nature*. 2000;407(6806):908-913. doi:10.1038/35038090.
2. Kojima M, Hosoda H, Date Y, Nakazato M, Matsuo H, Kangawa K. Ghrelin is a growth-hormone-releasing acylated peptide from stomach. *Nature*. 1999;402(6762):656-660. doi:10.1038/45230.
3. Kangawa K. Ghrelin: Structure and Function. *Physiol ogycal Rev*. 2005;85:495-522. doi:10.1152/physrev.00012.2004.
4. Matsumoto M, Hosoda H, Kitajima Y, et al. Structure–Activity Relationship of Ghrelin: Pharmacological Study of Ghrelin Peptides. *Biochem Biophys Res Commun*. 2001;287(1):142-146. doi:10.1006/bbrc.2001.5553.
5. Hosoda H, Doi K, Nagaya N, et al. Optimum Collection and Storage Conditions for Ghrelin Measurements: Octanoyl Modification of Ghrelin Is Rapidly Hydrolyzed to Desacyl Ghrelin in Blood Samples. *Clin Chem*. 2004;50(6):1077-1080. doi:10.1373/clinchem.2003.025841.
6. Satou M, Nishi Y, Yoh J, Hattori Y, Sugimoto H. Identification and characterization of acyl-protein thioesterase 1/lysophospholipase I as a ghrelin deacylation/lysophospholipid hydrolyzing enzyme in fetal bovine serum and conditioned medium. *Endocrinology*. 2010;151(10):4765-4775. doi:10.1210/en.2010-0412.
7. Cleverly K, Wu TJ. Is the metalloendopeptidase EC 3.4.24.15 (EP24.15), the enzyme that cleaves luteinizing hormone-releasing hormone (LHRH), an activating enzyme?. *Reproduction*. 2010; 139(2): 319-330. doi:10.1530/REP-09-0117.

Sección 7) Química Biológica

FRACCIONAMIENTO DEL EXTRACTO DE CUERPO ENTERO DE CUCARACHA (*PERIPLANETA AMERICANA*)

Stella M. Battista², Santiago M. Rodríguez², Ángel Alonso², Alicia B. Pomilio¹

¹ 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; pomilio@ffyb.uba.ar

² División Alergia e Inmunología, Hospital de Clínicas “José de San Martín”, Buenos Aires, Argentina.

² Cátedra de Microbiología e Inmunología, Facultad de Medicina, Universidad de Buenos Aires, Argentina. battistasm@yahoo.com.ar

Introducción:

Periplaneta americana, cucaracha americana o cucaracha roja, es originaria de África Tropical. Presenta dimorfismo sexual, la hembra es mayor que el macho; las cucarachas son ovíparas, salvo *Diploptera punctata* que es vivípara. Son vectores mecánicos de patógenos bacterianos, virales, micóticos y parasitarios, lo cual trae un grave problema sanitario por contacto con alimentos contaminados.

Los ácaros y los detritos de las cucarachas son responsables de patologías respiratorias en individuos respondedores (1).

Las propiedades inmunogénicas del extracto de *P. americana*, obtenido de las estructuras quitinosas del insecto, fueron evaluadas mediante vacunoterapia. Esta se realizó durante 3 años teniendo resultados óptimos en pacientes atópicos.

De acuerdo con estos resultados se encaró el fraccionamiento del extracto de *P. americana* para poder ubicar la o las fracciones activas, en base a la evaluación de su antigenicidad, y obtener datos sobre las inmunoglobulinas específicas obtenidas mediante inmunestimulación.

Objetivos:

- Fraccionar y cuantificar las proteínas y azúcares del extracto de *P. americana* y determinar sus pesos moleculares.
- Valorar la antigenicidad en las fracciones cromatográficas de este extracto en modelos animales y seres humanos (con síndrome rinitis/asma).

Materiales y Métodos:

Se realizó el fraccionamiento del extracto de *P. americana* separadamente en columnas de Sephadex G-200 (22 mm x 780 mm) y DEAE-celulosa (25 mm x 380 mm), eluyendo con buffer fosfato 0,15 M ClNa, pH 8 a 4°C y con 0,01 M a 0,5 M, pH 8 a pH 6, respectivamente.

Las proteínas y los azúcares fueron analizados espectrofotométricamente a 280 nm y 470 nm respectivamente.

Las proteínas se cuantificaron mediante el método de Bradford (2) y los azúcares por el del indol; se compararon con marcadores estandarizados conocidos y se extrapolaron los pesos moleculares por escala semilogarítmica.

En modelos animales se determinó la Inmunoglobulina G (IgG) por las metodologías de Ouchterlony y de Boyden.

En humanos se determinó IgE total por radioinmunoensayo PRIST, IgE específica por RAST y IgG específica por RAST.



Resultados:

Se detectaron proteínas en los tubos 76-115 eluidos de la columna de Sephadex G-200 y en los tubos 190 a 290 de la columna de DEAE-celulosa del extracto de *P. americana*. Las hexosas fueron detectadas en los tubos 12, 64 y 102 de la columna de Sephadex; y en los tubos de 70,100 y 150 de la columna de DEAE-celulosa. La cuantificación dio 42 mg/ml de proteínas y 2000 mcg/ml de hexosas. El peso molecular de la proteína inmunoactiva de *P. americana* resultó ser de 180 kDa aproximadamente.

Se detectaron anticuerpos específicos 1/1024 mediante la metodología de hemoaglutinación pasiva de Boyden.

Se produjo precipitación e identificación del extracto de *P. americana* con *Blatta germanica* mediante el método de Ouchterlony.

La detección de IgE en suero humano después de la inmunización evidenció una disminución, mientras que la IgG específica se incrementó.

Conclusiones:

El análisis del extracto de *P. americana* mostró que los antígenos son de naturaleza glicoproteica.

Se detectó la presencia de IgE y de IgG en sueros de conejo y de humanos tratados con extracto de *P. americana*, después de la inmunización con el mismo.

Referencias:

1. Alonso A., Scavini L.M., Albónico J.F., Mouchián K. Immunochemical properties of the antigens of *Blatta americana*. *Allergol. Immunopathol.* 1987;15: 109-115.
2. Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye-binding. *Anal. Biochem.* 1976; 72: 248-254.

--



8-Biotecnología en Química

PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO EMPLEANDO DESECHOS DE FRUTAS Y VERDURAS TRATADOS TÉRMICAMENTE

María J. Pascualone^a, Marcos B. Gómez Costa^{b,c}, Pablo R. Dalmasso^{a,c}

^a Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Argentina.

^b Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (NANOTEC), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Argentina.

^c Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, C1425FQB Buenos Aires, Argentina.

E-mail: mariapascualone@gmail.com

Introducción

En respuesta a la demanda actual, el estudio de bioprocesos limpios para la generación de energía, entre la que se destaca la producción de biohidrógeno, ha recibido una creciente atención global. El H₂ es un combustible ambientalmente amigable ya que el agua es el único subproducto final de su combustión [1]. Además, cuenta con la mayor energía contenida por unidad de masa (122 kJ/g), la cual es 2,75 veces mayor que la de los hidrocarburos [2], y puede producirse en la etapa de acidogénesis durante la degradación anaerobia de compuestos orgánicos [3].

Fuentes de sustrato de bajo costo necesitan ser exploradas y evaluadas por su potencial en la producción de biohidrógeno [1]. El desecho de frutas y verduras es una opción por su composición orgánica y naturaleza fácilmente biodegradable [4]. En el mundo, alrededor de un tercio de la producción de los alimentos destinados al consumo humano se pierde o desperdicia, ubicándose las tasas más altas de pérdidas (40-50%) en el grupo de frutas y hortalizas [5]. Por ello, la valorización de estos residuos es prioritaria frente a operaciones de eliminación como el depósito de los residuos en vertedero.

El objetivo de este estudio fue investigar el potencial de la producción de biohidrógeno por fermentación a partir de una suspensión rica en azúcares reductores resultante del desecho de frutas y verduras, utilizando como inóculo compost comercial.

Metodología

Inóculo: Se utilizó compost comercial (humus de lombriz) pre-tratado mediante *shock* térmico en baño de agua a 100 °C por 15 min para eliminar los microorganismos metanogénicos.

Sustrato: El desecho de frutas y verduras se obtuvo mediante colecta selectiva domiciliaria. Se mezcló con agua destilada en una relación p/v 1:1 y se sometió a trituración mecánica. Los sólidos se retiraron empleando tamices de diferentes tamaños de malla. Finalmente, la suspensión se sometió a un pre-tratamiento en baño de agua a 63 °C por 30 min para eliminar la flora natural que podría competir con los microorganismos inoculados. Así, se obtuvieron 2 L de suspensión filtrada con 26,5 g/L de azúcares reductores a partir de aproximadamente 1,9 Kg de residuos recolectados. La suspensión resultante se utilizó como sustrato para la producción de biohidrógeno.

Sistema de cultivo: Los experimentos se llevaron a cabo mediante fermentaciones *batch*, en botellas serológicas de 120 mL a 35 °C y pH inicial 5,5. El proceso se realizó

empleando distintas diluciones (con agua destilada) de la suspensión resultante tal que la concentración de los azúcares reductores en la carga fueran 5, 10, 15, 20 y 25 g/L. En todos los experimentos, la inoculación empleada fue del 10% v/v.

Resultados

El biogás producido estuvo libre de metano, conteniendo H₂ (26-46%) y CO₂ (54-74%). El contenido de biohidrógeno en la fase gaseosa y su producción volumétrica alcanzaron el nivel más alto (46% v/v y 615 mL/L cultivo) cuando se llevó a cabo la fermentación *batch* con la mayor concentración de sustrato. El mayor rendimiento de biohidrógeno (56,9 mL H₂/g azúcares reductores consumidos) se logró con la concentración inicial más baja de azúcares reductores (5 g/L). Por el contrario, la tasa de producción volumétrica de H₂ alcanzó su pico (372,6 ml H₂/L·día) cuando se empleó la mayor concentración de sustrato empleado.

Los metabolitos solubles producidos fueron ácido acético, ácido butírico, etanol y butanol. Entre ellos, el ácido butírico resultó mayoritario durante la fermentación del sustrato pre-tratado (67-78%). La generación de ácido butírico significó un microambiente favorable para la actividad acidogénica, puesto que, la formación de biohidrógeno y su velocidad máxima de producción aumentaron notablemente a mayores concentraciones de ácido butírico. Este resultado es consistente con la ruta bioquímica seguida. Además, se determinó que bacterias asociadas al género *Clostridium* spp., las cuales son reconocidas como responsables de fermentación butírica, fueron los microorganismos dominantes en el cultivo [6].

En cuanto a la eficiencia de degradación del sustrato, se comprobó que el consumo de azúcares reductores fue superior al 95% en todos los ensayos. Así, la posibilidad de poder trabajar con altas concentraciones iniciales de sustrato conjuntamente con una muy buena eficiencia de degradación del mismo, permite asociar el proceso de generación de energía con el de tratamiento de desechos.

Conclusiones

Los datos experimentales muestran la viabilidad de aprovechar el desecho de frutas y verduras como sustrato fermentable para la obtención de biohidrógeno, siendo la concentración inicial del sustrato una variable que afecta significativamente al bioproceso. La distribución de los metabolitos solubles sugiere que la ruta metabólica que conduce a la formación de ácido butírico fue eficaz en la producción de H₂. Los pre-tratamientos aplicados (al inóculo y al sustrato) permitieron enriquecer el cultivo con bacterias productoras de H₂ (*Clostridium* spp.). Se prevé que los resultados contribuyan a obtener conocimiento aplicable a la obtención de valor a partir de desechos como así también al desarrollo de una fuente de energía limpia.

Referencias

- [1] Ghimire A, Frunzo L, Pirozzi F, Trably E, Escudie R, Lens PNL, et al. Appl Energy 2015; 144:73–95.
- [2] Elbeshbishy E, Dhar BR, Nakhla G, Lee HS. Renew Sustain Energy Rev 2017; 79:656–668.
- [3] Marone A, Izzo G, Mentuccia L, Massini G, Paganin P, Rosa S, et al. Renew Energy 2014; 68:6–13.
- [4] Tawfik A, El-Qelish M, Salem A. Int J Green Energy 2014; 12:1301–1308.
- [5] FAO. Pérdidas y desperdicio de alimentos en el mundo - Alcance, causas y prevención. Roma; 2012.
- [6] Kim S, Choi K, Kim JO, Chung J. Biodegradation 2013; 24:753–64.

CO-DIGESTIÓN ANAEROBIA DE PURINES DE CERDO CON MACRÓFITAS ACUÁTICAS DE LA CUENCA NEUQUINA Y RESIDUOS ORGÁNICOS DERIVADOS DE LA AGROINDUSTRIA PATAGÓNICA

Marcos Astorga¹, Marcela Gatti² y Alberto Camacho¹.

¹ Facultad Regional del Neuquén, Universidad Tecnológica Nacional, Pedro Rotter S/N, Plaza Huincul CP:8318, Neuquén. marcos.ad.as@gmail.com

² Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, CP:8300 Neuquén.

Introducción

El crecimiento de la producción porcina en la patagonia, tanto en predios familiares, como en producciones intensivas, ha generado un aumento en la generación de residuos. Los purines de cerdo se gestionan como fertilizantes vertidos directamente sobre superficies agrícolas. Sin embargo, esta práctica contribuye a la contaminación de aguas superficiales y subterráneas por el aporte de nutrientes y microorganismos patógenos (Guan y Holley, 2003). Debido a este panorama, urge la implementación de procesos descontaminantes, que no solo disminuyan el impacto ambiental si no que también transformen el residuo en compuestos con gran valor agregado. En este aspecto, la digestión anaerobia transforma materiales orgánicos complejos a formas gaseosas combustibles, tales como metano. Además, dado que el proceso anaeróbico disminuye la concentración de patógenos en el efluente, éstos pueden utilizarse como fertilizante (Fongaro y col., 2014). Por otro lado, en la cuenca neuquina se ha observado un incremento en el crecimiento de macrófitas acuáticas (AIC, 2010) como resultados de procesos de eutrofización. Además, otro tipo de residuo que se observa en esta cuenca son los restos de podas, que generalmente se queman a cielo abierto. Teniendo en cuenta los antecedentes sobre la mejora en el rendimiento de co-digestión anaerobia (Astals y col., 2015) con respecto a una digestión simple, y además que las floraciones de las macrófitas acuáticas actualmente no son debidamente tratadas, el objetivo de este trabajo fue estudiar aquellos co-sustratos disponibles en la cuenca neuquina, que posean una mejor capacidad para incrementar la producción de metano en procesos de co-digestión anaerobia, de manera de poder solucionar un problema medioambiental con aprovechamiento energético (Nizame y col., 2017).

Metodología

Para la determinación del Potencial Bioquímico de Metano (PBM) se emplearon 4 especies de plantas como co-sustratos: *Spyrogira sp.*, una especie de macroalga verde filamentosa; *Salvinia sp.* y *Azolla sp.* son plantas acuáticas conocidas también como helecho flotante y helecho de mosquito respectivamente; y *Prunus armeniaca*, o más conocida como planta de damasco. Las plantas acuáticas fueron recogidas del Río Limay, mientras que los restos de poda de la planta de damasco se recogieron de una chacra ubicada en la ciudad de Plaza Huincul.

Se definieron 3 co-sustratos: *Spyrogira sp.*; una mezcla de *Salvinia sp.* y *Azolla sp.*; y finalmente *Prunus armeniaca*. La determinación de PBM se llevó a cabo por triplicado

para cada co-sustrato, y también para su respectivo control testigo o blanco, e inóculo. El tiempo de retención hidráulico fue de 40 días, y la determinación se llevó a cabo a 35°C. El volumen de biogás generado se determinó mediante un sistema de jeringas, mientras que el contenido de metano se determinó mediante el burbujeo del biogás en una solución de NaOH. A los co-sustratos también se les determinó el contenido de sólidos totales y sólidos volátiles (SV), pH y conductividad (APHA, AWWA y WPCF, 1992). Previo a la determinación de PBM, fue necesario preparar un inóculo cuyo origen fueron purines de cerdo. Los mismos se incubaron a temperatura ambiente durante 10 meses en un proceso semi continuo, alimentándolos cada 15 días con purín de cerdo fresco.

Resultados

Los resultados, junto a su error estándar, mostraron valores de PBM de $145,4 \pm 42,2$ ml CH₄/g SV para *Spyrogira sp.*, $57,9 \pm 18,3$ ml CH₄/g SV para la mezcla de *Salvinia sp.* y *Azolla sp.*, y $44,9 \pm 2,3$ ml CH₄ para *Prunus armeniaca*, que corresponden a un incremento del PBM de 3,5, 1,8 y 1,4 veces con respecto al blanco respectivamente. El contenido de metano en el biogás fue, en promedio, de 82 %. El porcentaje promedio p/p de SV de los co-sustratos fue de $2,6 \pm 0,4$ para *Spyrogira sp.*, $5,7 \pm 1,6$ para la mezcla de *Salvinia sp.* y *Azolla sp.*, y de $61,2 \pm 2,1$ para *Prunus armeniaca*. Tanto el pH como la conductividad no sufrieron significativas modificaciones durante el ensayo, manteniendo sus valores en un rango de [7,40 - 8,20] y [3 - 11 mS], valores para pH y conductividad respectivamente.

Conclusiones

Dado los antecedentes de co-digestión anaerobia registrados en la bibliografía, y los resultados obtenidos en este estudio, se concluye la factibilidad de llevar a cabo un proceso de co-digestión anaerobia que no solo genera más energía que el proceso de digestión simple, si no que también soluciona un problema de contaminación ambiental. De esta manera, un proceso de co-digestión anaerobia con purín de cerdo que emplee *Spyrogira sp.* como co-sustrato, podrá obtener alrededor de 3,5 veces más metano por gramo de sólido volátil agregado, comparado con un proceso de digestión anaerobia que emplee solamente purín de cerdo.

Bibliografía

- AIC. (2010). Control de floraciones algales en los embalses de la cuenca del Río Negro. Recuperado el 12 de febrero de 2019, desde http://www.aic.gov.ar/sitio/archivos/201806/2%20control%20floraciones%20r%C3%ADo%20negro%5C_2005-2010.pdf
- APHA, AWWA & WPCF. (1992). *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales* (D. de Santos, Ed.). APHA, AWWA y WPCF.
- Astals, S., Musenze, R., Bai, X., Tannock, S., Tait, S., Pratt, S. & Jensen, P. (2015). Anaerobic co-digestion of pig manure and algae: Impact of intracellular algal products recovery on co-digestion performance. *Bioresource Technology*, 181, 97-104.
- Fongaro, G., Viancelli, A., Magri, M., Elmahdy, E., Biesus, L., Kich, J., . . . Barardi, C. (2014). Utility of specific biomarkers to assess safety of swine manure for biofertilizing purposes. *Science of the Total Environment*, 479-480, 277-283.



- Guan, T. & Holley, R. (2003). Pathogen survival in swine manure environments and transmission of human enteric illness: A review. *Journal of Environmental Quality*, 21, 283-292.
- Nizame, A., Rehan, M., Waqas, M., Naqvi, M., Ouda, O., Shahzad, K., ... Pant, D. (2017). Waste Biorefineries: Enabling Circular Economies in Developing Countries. *Biore-source Technology*, 241, 1101-1117.

BIORREMEDIACION DE EFLUENTES CONTAMINADOS CON METALES PESADOS APLICANDO EL HONGO BASIDIOMICETO PLEUROTUS SAJOR-CAJU

Gabriela Ohanian, María Susana Bernasconi, Cristian García, María Agustina Esteban

Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Mendoza. Rodríguez 273, Ciudad de Mendoza - República Argentina. gohanian@frm.utn.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Algunos de los procesos convencionales aplicados con el fin de reducir la concentración de metales pesados hasta niveles aceptables o eliminación total son: precipitación química, intercambio de iones, ósmosis inversa, etc. Estos métodos presentan varias desventajas como la impredecible tasa de eliminación de iones metálicos, altos requerimientos de reactivos y la generación de grandes cantidades de lodos tóxicos, difíciles de deshidratar y extrema precaución en la disposición final. Existe la necesidad de desarrollar tecnologías de tratamiento innovadoras para la eliminación de iones de metales pesados de aguas residuales. Una alternativa potencialmente viable es la biorremediación de efluentes líquidos contaminados con iones metálicos, como los generados por la industria textil, la galvanoplastia, la concentración de minerales, entre otras, mediante la aplicación de microorganismos vivos como hongos, levaduras, algas y bacterias [1]. Éstos poseen la capacidad, a través de diferentes mecanismos, de captar o admitir en sus estructuras dichos compuestos y permitir su remoción del biosistema afectado hasta dejarlo libre de contaminantes o, disminuir su concentración a niveles no tóxicos. Esta tecnología presenta ventajas comparativas respecto de los métodos tradicionales como su bajo costo de aplicación y la generación de menores volúmenes de residuos, los cuales son más fáciles de tratar.

El objetivo general de esta investigación, es aplicar la biotecnología para remover iones de metales pesados de soluciones acuosas con un microorganismo no patógeno, el hongo basidiomiceto *Pleurotus sajor-caju*, empleado como biosorbente.

Pleurotus sajor-caju es un hongo basidiomiceto del género Pleurotaceae, ampliamente estudiado en el mundo, por su alto valor nutricional, capacidad de degradación de una amplia variedad de residuos lignocelulósicos, menor requerimiento de tiempo para su desarrollo, baja demanda de condiciones ambientales para su crecimiento, menos susceptibles a enfermedades y plagas, lo cual permite que sean cultivados mediante métodos económicos y asequibles [2]. Producen enzimas extracelulares, incluyendo lignina peroxidasa, manganeso peroxidasa y lacasa, que modifican y/o degradan la lignina [3].

METODOLOGÍA

Se parte de una solución de concentración conocida de cromo (Cr^{+3}) y cadmio (Cd^{+2}) (30mg de ión metal cada 100ml de solución), considerada como "efluente", que se pone en contacto con el hongo de 6 días de crecimiento en medio líquido, manteniéndose durante todo el ensayo una aireación de los medios mediante agitación orbital de 180 rpm con una temperatura de 28°C. Los ensayos se realizan en ciclos de 21 días de duración cada uno. El "día cero" se inocula el hongo en medio líquido (Figura 1a). El "día 6" se observa el crecimiento del hongo (Figura 1b), con medición de pH, muestreo y extracción de erlenmeyers representativos para

determinar biomasa y se inocula una parte de los mismos con metales pesados. Del total de erlenmeyers, la mitad inoculada son las “muestras” y la mitad sin metales pesados son los “controles” (Figura 2). Para analizar la adaptabilidad del hongo bajo la presencia de los metales, se extraen cada 3 días (días 9, 12, 15, 18 y 21), muestras líquidas para analizar la variación de biomasa ante los cambios de pH y de concentración de cromo y cadmio. Además se realiza el ensayo enzimático de Lacasas por método de ABTS, para observar la respuesta del hongo frente al medio al que está expuesto.

Ensayos ecotoxicológicos: se evalúa la toxicidad de los efluentes pretratados con el hongo, cuantificando la mortalidad de nauplios de *Artemia salina*, expuestos a diferentes concentraciones del efluente remediado [4] y [5].



Figura 1. a) Inoculación del hongo basidiomiceto *Pleurotus sajor-caju* en medio líquido, partiendo del medio sólido. **b)** Crecimiento del hongo basidiomiceto *Pleurotus sajor-caju* en medio líquido.



Figura 2. Medio líquido con hongo: sin metales pesados (izquierda) y con metales pesados (derecha).

RESULTADOS

Los resultados obtenidos para los 21 días que dura cada ensayo, se visualizan en los siguientes gráficos. Los intervalos de confianza en las determinaciones de las variables pH, biomasa y actividad enzimática en las muestras y los controles de los ensayos experimentales corresponden a un nivel de 95 % para la media.

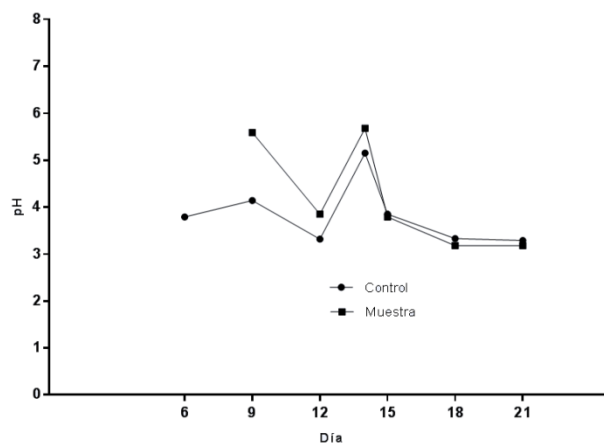


Figura 3. Cambios de pH del medio en función del tiempo en días, en presencia de cadmio (II).

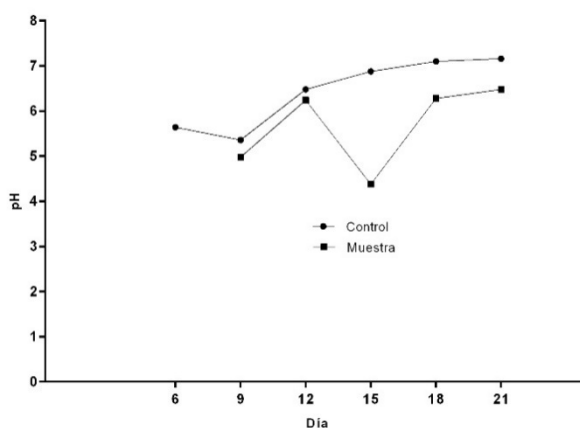


Figura 4. Cambios de pH del medio en función del tiempo en días, en presencia de cromo (III).

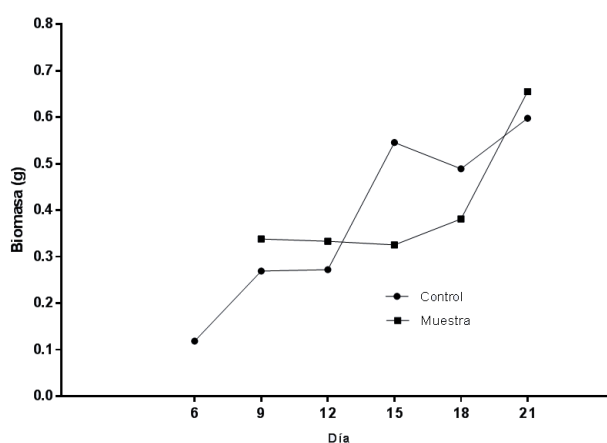


Figura 5. Crecimiento del hongo en función del tiempo en días, en presencia de cadmio (II).

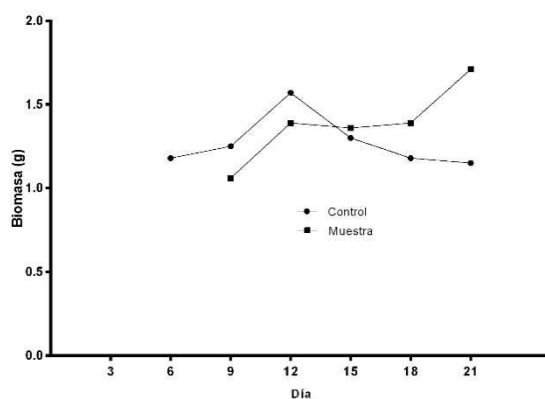


Figura 6. Crecimiento del hongo en función del tiempo en días, en presencia de cromo (III).

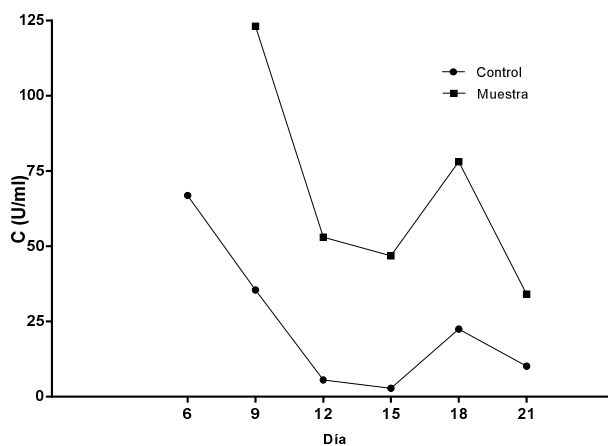


Figura 7. Actividad de lacasa en el tiempo en presencia de cadmio (II).

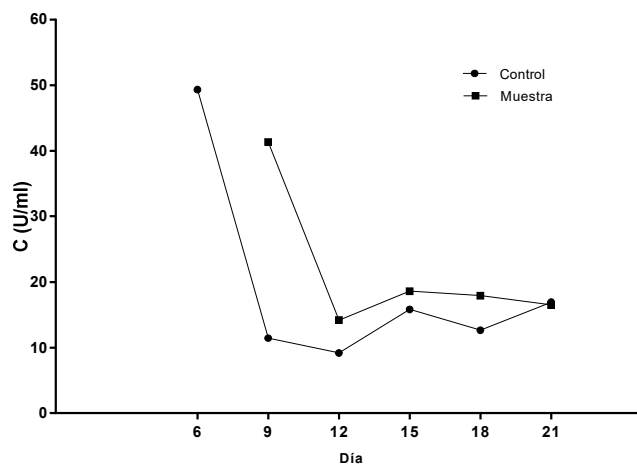


Figura 8. Actividad de lacasa en el tiempo en presencia de cromo (III).

CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales obtenidos, se concluye que el hongo basidiomiceto *Pleurotus sajor-caju* tiene la capacidad de adaptarse a situaciones de estrés por cambios en su medio.

Considerando los ensayos ecotoxicológicos realizados, se puede advertir una asociación entre el tiempo de biosorción del hongo y la disminución en la mortalidad de las *Artemias salinas*, concluyendo que se reduce la tasa de toxicidad del efluente entre un 15% y 60% con el paso de los días de actuación del hongo

Estos resultados sugieren que la cepa *Pleurotus sajor-caju* tiene un gran potencial de uso en la tecnología de biorremediación de efluentes líquidos contaminados con metales pesados.

REFERENCIAS

- [1]Munari F., Gaio T., Calloni R.; Dillon A. (2007). Decolorization of textile dyes by enzymatic extract and submerged cultures of *Pleurotus sajor-caju*. World Journal of Microbiology and Biotechnology.
- [2]Rodriguez Nuñez J. (2015), Acción degradativa de hongos basidiomycetes sobre residuos agroindustriales de cultivos de café y plátano. Universidad Católica de Manizales, Instituto de investigación en microbiología y biotecnología agroindustrial.
- [3]Bettin F., Montanari Q., Calloni C., Gaio T., Silveira M., Dillon A. (2009) Production of laccases in submerged process by *Pleurotus sajor-caju* PS-2001 in relation to carbon and organic nitrogen sources, antifoams and Tween 80. J. Ind. Microbiol. Biotechnol.
- [4]Weber C., Klemm D., Lewis P. (1993), Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms - EPA/600/4-90/027F.
- [5]Ohanian G., Garcia C., Esteban A. (2017), "Análisis ecotoxicológicos con *Artemia salina* de efluentes contaminados con metales pesados y tratados con hongo basidiomiceto *Pleurotus sajor-caju*". Libro de resúmenes del Congreso Argentino de Ingeniería Química CAIQ2017.



9-Química Clínica



EVALUACIÓN DEL PROCESO ENSEÑANZA-APRENDIZAJE EN UNA CÁTEDRA DE BIOQUÍMICA DESDE LA PERSPECTIVA DEL ALUMNO

Graciela Mabel Ponce, Jorge Alberto García, María Alejandra Rodríguez, Evelyn Elizabeth Hermann y Andrés Orlando Quezada

Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco. Ciudad Universitaria Km 4. CP (9005). Comodoro Rivadavia. Chubut. E-mail: gracielamabelponce@gmail.com

Introducción: La enseñanza es un proceso crítico, que transforma y dignifica a las personas. Es una práctica indisoluble de la dimensión de aprender. Involucra tanto a alumnos como a profesores, que en una interacción constante, se encuentran inmersos entre diversos factores, tanto personales, curriculares como contextuales. Permite transformaciones de manera que los involucrados puedan independizarse a partir del saber del otro y del conocimiento compartido con ese "otro". La visión del alumno como uno de los actores centrales del proceso, resulta indispensable dado que es fundamental que pueda ejercer su derecho de participar en este proceso que tiene que ver con su aprendizaje y la forma en la que acceden a él.

La evaluación del proceso enseñanza-aprendizaje debería percibirse como un proceso de construcción y transformación colectiva. Implica compromiso y reflexión permanentes sobre la propia práctica docente.

La Cátedra Bioquímica Clínica, pertenece a la carrera de Bioquímica de la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco (UNPSB) de Comodoro Rivadavia. Curricularmente se ubica en el 5° año de la carrera y es de dictado cuatrimestral. Se desarrollan clases teóricas en las que se emplean: Secuencia lineal de contenidos con abordajes de complejidad creciente; secuencias con idas y vueltas que permitan la comprensión progresiva y recapituladora de los temas; secuencia concéntrica que admita ir y volver desde y hacia diferentes ejes temáticos y secuencia abierta, favoreciendo la toma de decisiones por parte de los alumnos, estimulando su creatividad y autonomía. En los trabajos prácticos, se emplea el refuerzo de nociones teóricas que incluyen la redundancia de conceptos, casos clínicos que permitan relacionar temas y arribar a diagnósticos, talleres y seminarios.

Objetivo: Valorar mediante encuestas el proceso de enseñanza-aprendizaje en la Cátedra de Bioquímica Clínica de la UNPSJB, desde la perspectiva del alumno.

Metodología: Se emplearon encuestas semiestructuradas realizadas a las cohortes 2015 al 2018. En éstas se consideraron tres dimensiones que actuaron como categorías de sentido: Planificación (cronograma de actividades, régimen de cursada y criterios de evaluación, presentación del programa de la asignatura); metodología empleada para la enseñanza (organización, coordinación teoría-práctica, respuesta a las consultas, clima de trabajo, bibliografía empleada y estrategias de enseñanza); evaluación (tipos de exámenes, claridad en las consignas y formas de corrección).

Resultados: El 80 % de los encuestados consideró adecuada la planificación propuesta. La mayoría estuvo de acuerdo con la metodología empleada en el proceso de enseñanza-aprendizaje. Sin embargo, un 61 % de los participantes detectaron como debilidad, que los contenidos previos para comprender los temas desarrollados en esta asignatura resultaban insuficientes, motivo por el cual, ameritaría que el cuerpo docente estableciera mecanismos adecuados de articulación vertical. En cuanto a la evaluación, gran parte de los estudiantes estaban conformes con los mecanismos empleados.

Conclusión: Los alumnos que cursan la asignatura de Bioquímica Clínica en la UNPSJB, consideran pertinente la forma de su dictado. Resulta necesario articular con materias previas de la carrera de manera de asegurar una correcta comprensión de los nuevos ejes temáticos. Contar con la mirada del alumno en la valoración de



los procesos educativos es fundamental ya que permite construir y reflexionar en forma continua para contribuir al conocimiento.

- URIDINA-DIFOSFATO-GLUCOSA (UDP-G) ACTIVA EL ESTALLIDO RESPIRATORIO Y EL ESTRÉS OXIDATIVO EN LEUCOCITOS PMN-NEUTROFILOS

Regueiro Marcelo, Acosta Juan Manuel, Lazarowski Alberto, Repetto Marisa, Merelli Amalia*.

Universidad de Buenos Aires (UBA), Facultad de Farmacia y Bioquímica (IBIMOL,UBA_CONICET E INFIBIOC), Argentina, Junin 956. CP:1113AAD.
[*amerelli2002@yahoo.com.ar](mailto:amerelli2002@yahoo.com.ar)

La UDP-Glucosa actúa como un agonista extracelular sobre el receptor purinérgico P₂Y₁₄, el cual es altamente expresado en los leucocitos neutrófilos (PMN). Previamente hemos demostrado que la UDP-G activa la quimiotaxis de los PMN. Sin embargo, su acción sobre la actividad funcional de los PMN relacionada al estrés oxidativo (EOx) y el estallido respiratorio (ER) característico de estas células, aun no ha sido investigada. **Objetivos:** Demostrar que la UDP-G extracelular actúa en la activación del EOx y el ER en los PMN. **Métodos:** El EOx y la producción de radicales libres fue evaluada por medición de la quimioluminiscencia espontánea con un contador de centelleo de fotones. El ER se evaluó por medición del consumo de O₂ con un electrodo específico para O₂ tipo Clark a 37°C. Las mediciones se realizaron en PMN tanto en condiciones basales (controles), como en PMN incubados por 15 minutos con: a- Lipopolisacárido (LPS, 2µg/mL); b- forbol-miristatato-acetato (PMA; 20 ng/mL), como controles positivos, y UDP-G (0,1 mM). Para establecer el efecto activador de los tres agonistas mencionados, se calculó un Índice de Activación (IA) para cada tratamiento, como el coeficiente entre la media del parámetro evaluado en células estimuladas y los controles basales. **Resultados:** La concentración celular óptima mínima para evaluar el estrés oxidativo fue 1.5 a 15 x 10⁴ PMN/mL. La QE control fue 8.8 ± 1.4 cps/cm², y se incrementó un 35% (p<0.05) y 56% (p<0.01) con un IA de 1.56 y 2.20 para LPS y PMA respectivamente. La concentración celular óptima mínima para evaluar el consumo de oxígeno fue 10 x 10⁴ cells/mL, y la estimulación con LPS y PMA incrementó dicho consumo en un 40% (p<0.001) y 100% (p<0.05) respectivamente. La estimulación de 10 o 50 x 10⁴ PMN/mL con UDP-G indujo un aumento del 80 y 100% respectivamente, en el estallido respiratorio (p<0,001) respecto al valor basal del control. El IA fue de 1,2 para LPS, 1.4 para PMA y 1,8 para UDP-G para 10 x 10⁴ PMN/ml. En cambio, cuando se trabajó con 2 x 10⁴PMN/mL no hubo ninguna diferencia significativa en el IA para cada agonista. Sin embargo, un efecto sinérgico fue observado cuando los PMN fueron incubados secuencialmente con LPS y Luego con UDP-G, mostrando un 26% de incremento en el consumo de O₂ (p<0.05), respecto a las condiciones basales. En este esquema secuencial, el IA alcanzó un valor de 1,3. **Discusión:** Nuestros resultados confirman el efecto activador de UDP-G sobre la funcionalidad de los PMN, y una potencial acción sinérgica con LPS, lo cual sugiere un rol clave de esta combinación (UDP-G + LPS), en la activación de los PMN durante los procesos infecciosos y/o sépticos. **Conclusión:** La UDP-G extracelular activa el estrés oxidativo y el estallido respiratorio de los PMN, y esta acción es sinérgica cuando se administra LPS y UDP-G secuencialmente.

Sección 9) Química Clínica

**SEPARACIÓN Y ANTIGENICIDAD DE LAS DISTINTAS FRACCIONES
GLICOPROTEICAS DEL EXTRACTO DE *TRITOMA INFESTANS* (VINCHUCA)**

Stella M. Battista², Santiago M. Rodríguez², Ángel Alonso², Alicia B. Pomilio¹

¹ 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; pomilio@ffyb.uba.ar

² División Alergia e Inmunología, Hospital de Clínicas “José de San Martín”, Buenos Aires, Argentina.

² Cátedra de Microbiología e Inmunología, Facultad de Medicina, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

Introducción:

Triatoma infestans está distribuida en casi todo el país; varias especies colonizan viviendas humanas. Las vinchucas poseen una cabeza con trompa picadora, ojos compuestos, tórax muy queratinizado; son lucifugas y nocturnas y pican, sin dolor, cuando la víctima está dormida. Defecan sobre la picadura y liberan el parásito *Trypanosoma cruzi* en estado de tripomastigotes metacíclicos iniciando la transmisión de la enfermedad de Chagas-Mazza o tripanosomiasis americana.

Sus desechos momificados y excretas son inhalados e ingeridos por las personas produciéndoles rinitis/asma.

Dado que *T. infestans* es considerada una cucaracha rural, en este trabajo se aplicó una estrategia de investigación similar a la que utilizáramos en *Periplaneta americana*.

Objetivos:

- Fraccionamiento del extracto de *T. infestans*, cuantificación de proteínas y de hexosas y determinación de sus pesos moleculares.
- Aplicación de técnicas inmunológicas en suero de conejos y en suero de pacientes con atopía inoculados con extracto de *T. infestans*, realizando Ouchterlony e inmunoelectroforesis, con el objetivo de valorar la antigenicidad en modelos animales y seres humanos atópicos y analizar la posible reactividad cruzada entre el extracto inmunoactivo de cucaracha y de vinchuca en posteriores investigaciones.

Materiales y Métodos:

Se realizó el fraccionamiento de 5 ml del extracto de *T. infestans* en columnas de Sephadex G-150 (22 mm x 780 mm) y DEAE-celulosa (25 mm x 380 mm), eluyendo con buffer fosfato 0,15 M ClNa, pH 8 a 4°C, y con 0,01 M a 0,5 M, pH 8 a pH 6 respectivamente.

Las proteínas y los azúcares se analizaron en un espectrofotómetro Metrolab a 280 nm y 470 nm respectivamente. Las proteínas se cuantificaron mediante el método de Bradford (1) y los azúcares por el del indol; se compararon con marcadores estandarizados conocidos y se extrapolaron los pesos moleculares por escala semilogarítmica.

Mediante la aplicación de técnicas inmunológicas como inmunodifusión doble (Ouchterlony) e inmunoelectroforesis se detectaron anticuerpos generados por el extracto de *T. infestans* en distintos mamíferos, posibilitando así la caracterización y separación proteica inmunoactiva.

SDS-PAGE y Western-blots: 20 mcl del extracto de *T. infestans* se sembraron en geles de poliacrilamida al 15 % y luego de ser corridos fueron transferidos a membranas de nitrocelulosa para ser incubados con anti-*T. infestans* durante toda la noche; luego se incubaron con anti-IgG y anti-IgE (3) conjugados con peroxidasa para la detección colorimétrica.

Resultados:

En el análisis cromatográfico del extracto de *T. infestans* se detectaron proteínas en los tubos 18-22 de la columna de Sephadex G-150 y en los tubos 45 a 55 de la columna de DEAE-celulosa. Las hexosas fueron detectadas en los tubos 15, 25 y 36 de la columna de Sephadex y en los tubos 42-48 de la columna de DEAE-celulosa. La cuantificación condujo a 13 mg/ml de proteínas y 920 mcg/ml de hexosas en el extracto de *T. infestans*. El peso molecular de la proteína inmunoactiva de *T. infestans* resultó ser de 92 kDa aproximadamente.

El SDS-PAGE reveló 13 bandas proteicas.

Se detectaron anticuerpos específicos de *T. infestans* de 1/4096.

Conclusiones:

- La separación de las proteínas inmunoactivas del extracto de *T. infestans* es relevante para la vacunoterapia en individuos atópicos.
- El análisis del extracto de *T. infestans* mostró que los antígenos son de naturaleza glicoproteica.
- Tanto en humanos como en modelos animales se demostró la generación de anticuerpos frente al extracto de *T. infestans*.

Referencias:

1. Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye-binding. *Anal. Biochem.* 1976; 72: 248-254.
2. Alonso A., Scavini L.M., Albónico J.F., Mouchián K. Immunochemical properties of the antigens of *Blatta americana*. *Allergol. Immunopathol.* 1987; 15: 109-115.
3. Alonso A., Marino G.A., Scavini L.M., Rodríguez S.M. Anticuerpos IgE-anti-*Triatoma infestans* en humanos atópicos y no-atópicos. *Prensa Méd. Argent.* 1994; 81: 300-307.

--

Sección 9: Química Clínica

TRANSMETILACIONES ABERRANTES EN DIFERENTES PATOLOGÍAS DE PACIENTES PSIQUIÁTRICOS

Jorge Ciprian-Ollivier², Arturo Alberto Vitale¹, Alicia B. Pomilio¹

¹ 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; pomilio@ffyb.uba.ar; avitale@ffyb.uba.ar.

² Centro de Psiquiatría Biológica, Cerrito 1574, 1er piso I, Buenos Aires, Argentina.

Introducción:

La transmetilación participa positivamente en la mayoría de los procesos de la vida. Interviene además en la comunicación intercelular, que es particularmente rápida en el sistema nervioso.

La conexión metabólica entre el sistema nervioso y el sistema endócrino es efectuada también a través de una reacción de metilación: la noradrenalina (NA) (neurotransmisor) se convierte en adrenalina (Ad) (hormona) por acción de la enzima feniletanolamina-*N*-metiltransferasa (FEA-*N*-MT) en presencia de *S*-(5'-adenosil)-*L*-metionina (*S*-adenosilmetionina; SAME) (principal dador biológico de grupos metilo). Avalando la participación de procesos de transmetilación en la fisiopatología de la esquizofrenia está el hecho de que SAME, cuya utilización por vía endovenosa en el tratamiento de la depresión está muy difundida, al ser administrada a pacientes esquizofrénicos empeora frecuentemente su sintomatología psicótica.

En el transcurso de varias décadas de investigaciones nuestra casuística se hizo estadísticamente importante y significativa, lo cual nos permitió encarar trabajos sobre este tema no sólo referidos a la esquizofrenia, sino también a otras patologías psiquiátricas.

Las investigaciones que realizáramos en pacientes esquizofrénicos permitieron demostrar una transmetilación aberrante por encima del porcentaje normal en el 94% de los pacientes esquizofrénicos estudiados, teniendo además 73,5% de ellos hipoactividad de la enzima monoaminoxidasa (MAO), describiendo así un endofenotipo muy significativamente frecuente en la patología de la esquizofrenia [1-3].

N,N-Dimetilriptamina (DMT) es la que mejor mimetiza la psicosis esquizofrénica como demostráramos en investigaciones de la bebida chamánica Ayahuasca [4]. También hemos demostrado fehacientemente que DMT atraviesa la barrera hematoencefálica (BHE) y estudiamos sus vías metabólicas mediante técnicas de marcación no invasivas, encontrando captación de DMT en órganos periféricos, como hígado, corazón, pulmón, glándula adrenal, bazo y páncreas, observando la excreción por vías urinarias, con la correspondiente marcación en riñones y vejiga, pero, y esto es realmente muy importante, es en el cerebro donde permaneció mucho más tiempo (7 días para DMT *versus* 10 minutos para serotonina y triptamina) [5].

En estudios experimentales, al administrar DMT a voluntarios produjo, en algunos casos, un cuadro similar al inducido por LSD y mescalina, constituido por alucinaciones, ilusiones, delusiones, distorsión de la percepción del espacio (disestereognosia), distorsión del sentido del paso del tiempo (discronognosia), trastornos del lenguaje y disforia. En otro grupo además de las alteraciones sensoriales era dable observar una verdadera conducta autística.

En la larga y constante búsqueda de tratamientos eficaces, la precocidad y especificidad del diagnóstico temprano sigue siendo fundamental, y en base a la investigación realizada en pacientes esquizofrénicos, surge el llamado “set neuroquímico molecular diagnóstico” [2], configurado por: a) Presencia de una o más indolalquilaminas metiladas (DMT, bufotenina y *O*-metilbufotenina) en orina de 24 horas en cantidades anormalmente altas. b) Diagnóstico de hiperactividad transmetilante en sangre (prueba de *N*-metilación *in vitro*: test de incubación con nicotinamida). c) Hipoactividad de las MAOs, particularmente MAO plaquetaria. d) HOD test (*Hoffer-Osmond Diagnostic Test*) [6].

Cuánto más de estos factores encontremos en el paciente en estudio, mayor el grado de certeza diagnóstica, independientemente de la edad y el género del mismo. Además, permite diagnosticar esquizofrenias enmascaradas en severos cuadros, TOC, fóbicos, depresivos y bipolares, como lo demostráramos en el presente trabajo.

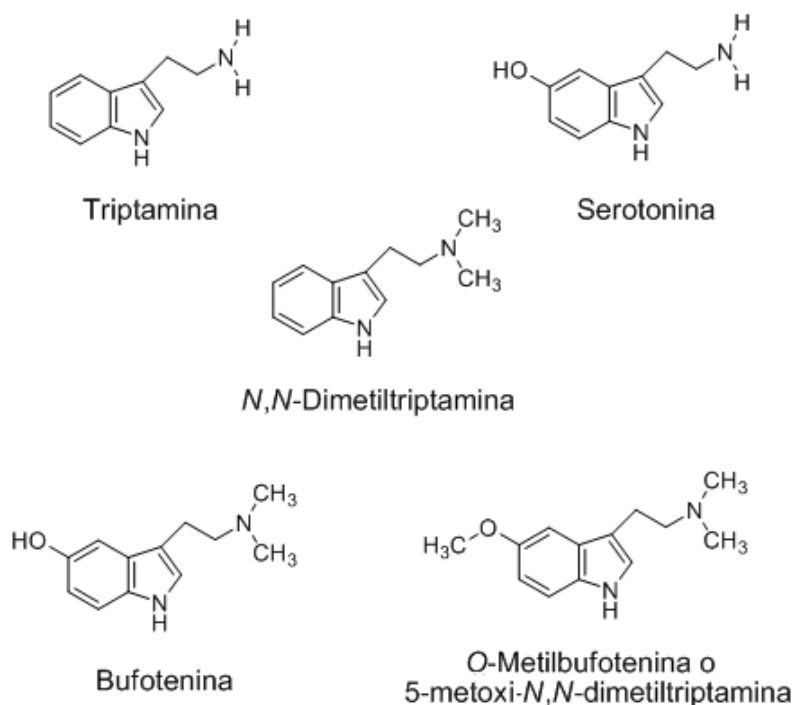


Figura 1: Indolalquilaminas *O*- y *N*-metiladas aislables en orina: *N,N*-Dimetiltriptamina, bufotenina y *O*-metilbufotenina.

Objetivos:

- Evaluación de la actividad transmetilante en un grupo de pacientes psiquiátricos con diferentes patologías, adecuadamente diagnosticados, frente a controles a pareados.
- Determinación de la naturaleza química de los compuestos *N*- y *O*-metilados presentes en la orina de los pacientes y controles mencionados.
- Cuantificación en orina de 24 horas en el mismo grupo de pacientes y controles de las indolalquilaminas psicodislépticas: bufotenina (*N,N*-dimetilserotonina; 5-hidroxi-*N,N*-dimetiltriptamina), *O*-metilbufotenina (5-metoxi-*N,N*-dimetiltriptamina) y *N,N*-dimetiltriptamina (DMT) (Fig. 1).
- Análisis estadístico de los resultados.

Materiales y Métodos:

Perfil de los pacientes: Se estudiaron una serie de casos (321 pacientes psiquiátricos; 33 controles apareados), cuidadosamente seleccionados desde el punto de vista diagnóstico, blancos, no emparentados, no medicamentados al momento de la toma de la muestra, mayores de 18 años de edad, diagnosticados de acuerdo al DSM IV-TR, producto de una exhaustiva evaluación clínica y semiológica por dos psiquiatras expertos y toma del HOD test específico para el diagnóstico de esquizofrenia [6].

Criterios de exclusión: Abuso o dependencia pasada, o en el momento del experimento de alcohol y/u otras sustancias dentro de los 3 meses anteriores, anomalías clínicamente significativas en el electrocardiograma o en el análisis de laboratorio de rutina, incluyendo análisis de orina positivo para drogas ilícitas.

Grupo control: Consistió en 33 controles, sin antecedentes de psicopatología, psiquiátricos y/o neurodegenerativos, clínicamente sanos. Correspondería para el DSM IV al grupo Z03.2. [V71.09].

Consentimiento informado: El protocolo de trabajo, así como la hoja de información, el consentimiento informado y el acuerdo de confidencialidad que recibieron los pacientes y controles para su firma, de acuerdo a los protocolos vigentes, fueron aprobados por el Comité de Ética de la Facultad de Medicina (Universidad de Buenos Aires).

Determinación de la actividad N-metilante en sangre: Se utilizó la técnica de incubación con nicotinamida (niacinamida, vitamina B₃) como sustrato, pues se transforma en un solo subproducto N-metilado: N¹-metilnicotinamida.

A sangre con EDTA como anticoagulante, se agregaron una solución acuosa de nicotinamida y de S-(5'-adenosil)-L-metionina (SAME). La primera muestra (tiempo 0) fue desproteinizada de inmediato. Las restantes se incubaron a 37°C con agitación, de las cuales se extrajeron alícuotas a los 30 min y luego cada 10 min hasta completar los 90 min. A cada muestra se agregaron 3,5 ml de agua bidestilada y 1,0 ml del reactivo precipitante (ácido fosfotúngstico) para la separación de las lipoproteínas de alta densidad (HDL). Las muestras se analizaron inmediatamente, previa centrifugación a alta velocidad durante 20 min. Finalmente, 1 ml de cada sobrenadante fue analizado por espectrofluorimetría (longitud de onda de excitación = 360 nm y longitud de onda de emisión = 480 nm). Se realizó una curva de calibración para cada uno de los tiempos de medición.

Análisis de las muestras de orina: Las muestras fueron examinadas por cromatografía en capa delgada en placas de vidrio recubiertas con silicagel GF₂₅₄ y cromatografía en capa delgada de alta resolución de silicagel. Se usaron como patrones DMT y bufotenina sintetizados en nuestros laboratorios [7]. La visualización se efectuó con el reactivo de Dragendorff, que es específico para indoles, aminas y alcaloides.

Análisis de N,N-dimetilserotonina (bufotenina, Bu) y N,N-dimetiltriptamina (DMT) en orina: Se analizaron las indolalquilaminas N,N-dimetiladas como DMT y Bu en las muestras de orina de pacientes y controles. Se procedió a la recolección de orina de 24 horas, excluyendo la primera micción del día de la recolección e incluyendo la primera del día siguiente, conservándose las muestras en heladera. Cada muestra fue filtrada por una membrana de poro de 0,22 µm. Se agregó HCl 5N a la orina con los estándares adecuados y se sembraron en una columna de extracción en fase sólida neutra. Se lavó la columna con buffer carbonato 0,15 M (pH 9,3) y a continuación, con agua desionizada. Se agregó n-hexano. La elución se realizó con 3 ml de 2-propanol/cloruro de metileno (75:25 en volumen). Se realizó la evaporación del eluido bajo nitrógeno gaseoso, dejando una mínima cantidad para el análisis posterior por cromatografía de gases combinada con espectrometría de masa (CG-EM) y también por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Técnica de cromatografía de gases-espectrometría de masa (CG-EM): Se usó un equipo VG-2 TRIO-2 Mass Lab con helio como gas portador para el análisis de CG-EM. Los datos fueron procesados por el software del equipo. El barrido de masas se realizó en el rango de 30-500 unidades de masa por cada pico de la muestra en estudio. Se usó una columna capilar de sílice fundida SPB-1 (30 m de longitud x 0,20 mm d.i.), con el programa de temperatura del horno: 60°C durante 1 min, 60-290°C (rampa: 10°C/min) y 5 min a 290°C (temperatura de descomposición del material de la columna: 310°C).

Técnica de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC): Bufotenina y DMT se determinaron por HPLC según procedimientos descritos por este grupo [8,9] utilizando un cromatógrafo LKB con detector fluorimétrico y una columna μ Bondapak C₁₈ (250 mm de longitud x 4,6 mm d.i.; 10 μ m diámetro de partículas); se inyectaron 10 μ l de muestra.

Análisis estadístico: Los datos fueron expresados como valor medio \pm desviación estándar mediante el análisis de varianza (ANOVA) de una vía, seguido por el test de comparación múltiple de Tukey. Los resultados fueron considerados significativos cuando $p \leq 0,01$, o bien, $p \leq 0,05$ según se indique en cada caso.

Resultados:

Se midió la excreción urinaria de los compuestos metilados: bufotenina, O-metilbufotenina y N,N-dimetiltriptamina en pacientes esquizofrénicos, bipolares, depresivos mayores, depresivos menores y obseso-compulsivos, debidamente diagnosticados.

Se observó que los pacientes esquizofrénicos excretaban más compuestos metilados (en el orden: DMT > bufotenina > O-metilbufotenina) con valor significativo frente a los controles, que resultaron negativos. Observamos un gradiente cuantitativo de presencia de estos compuestos según la posibilidad de dar sintomatología psicótica de los cuadros en estudio, pudiendo establecerse una superposición, por ejemplo en depresión psicótica o depresión en esquizofrenia.

Bufotenina se excreta en condiciones normales, es decir en toda la población, dentro de un rango que va de 1,8 a 8,9 μ g/24 h. Por ello, se midió bufotenina por encima de 8,9 μ g/24 h en el conjunto de pacientes psiquiátricos seleccionados. Los niveles normales de bufotenina podrían estar relacionados con una función aún no determinada, como sería la acción *neuromoduladora de la actividad onírica*.

De acuerdo a los resultados, valores de bufotenina por encima de 8,9 μ g/24 h son casi privativos de la esquizofrenia, lo que convertiría su excreción aumentada en un marcador de este cuadro. En nuestra experiencia, valores de bufotenina por encima de 5 μ g/24 h ya serían indicativos.

El grupo de pacientes psiquiátricos estudiados mostró que un porcentaje altamente significativo de esquizofrénicos excretaban DMT en su orina siendo seguidos por el grupo de bipolares. Considerando los datos globalmente y en relación a los diversos grupos diagnosticados, se puede hablar de un verdadero gradiente en cuanto a la posibilidad de presentar síntomas psicóticos en cada patología.

En todos los casos, el grupo de pacientes esquizofrénicos representa a la clara mayoría y no hay duda que, desde el punto de vista clínico, también brinda las mayores posibilidades en cuanto a la productividad psicótica.

Coherentemente con esto, la excreción de DMT y O-metilbufotenina es seguida por el que podríamos decir es el segundo cuadro en cuanto a las manifestaciones psicóticas, esto es, los pacientes bipolares, observándose cierta superposición con las depresiones mayores (*muy frecuentemente psicóticas*).

Pero resulta llamativa la ubicación de los cuadros obseso-compulsivos y fóbicos severos que en cuanto a la O-metilbufotenina superan incluso a los bipolares y depresivos mayores. Mucho se ha dicho sobre que estos cuadros podrían ser psicosis

o esquizofrenias pseudocompensadas a través de un cuadro obseso-compulsivo. La observación clínica muestra por qué en sus orígenes a esta entidad se la denominaba locura con conciencia (*Folie avec conscience*), manías sin delirio o monomanías. Un examen semiológico exhaustivo permite, en los pacientes obseso-compulsivos severos poner en evidencia las alteraciones sensoriales.

De acuerdo con los resultados la producción en exceso de indolalquilaminas metiladas, como DMT, bloquea a los receptores σ -1 (con la consiguiente alteración en las vías de señalización y bioenergética celular) y a la vía de las kinureninas en el metabolismo del triptofano, que por la hiperactividad transmetilante toma la vía metilante disminuyendo el aporte a las mencionadas vías kinurénicas con la consecuente disminución de la síntesis de ácido nicotínico y nicotinamida, básicos en la síntesis de ATP. Ambos fenómenos conducen a una hiposíntesis de ATP, lo cual se expresa energéticamente en los síntomas negativos de estos pacientes: astenia, aplanamiento emocional, abulia, apatía, indiferencia y otros.

La vía de las kinureninas se ha reconocido también como clave en los mecanismos de daño neuronal y trastornos neurodegenerativos.

Conclusiones:

En este grupo de pacientes psiquiátricos estudiados aparecen en orina cantidades anormalmente elevadas de *N,N*-dimetiltriptamina, bufotenina y *O*-metilbufotenina. Esta hipertransmetilación patológica ocurre a través de una hiperactividad de la enzima indoletilamina-*N*-metiltransferasa (INMT), que se biosintetiza principalmente en los receptores σ -1. DMT es ligando endógeno de estos últimos, donde también se almacena, actuando luego preferencialmente en los receptores serotoninérgicos 5-HT_{2A} y 5-HT_{2C}.

Las indolalquilaminas metiladas alucinogénicas endógenas mencionadas actúan selectivamente sobre los receptores 5-HT_{2A}, como heterocomplejos 5-HT_{2A}•mGlu₂, como también lo hacen los compuestos exógenos alucinogénicos como LSD.

Nuestro interés en el receptor σ -1 radica en que podría funcionar como vesícula de almacenamiento de DMT (y/o de las otras indolalquilaminas *N*- y *O*-metiladas), llegando al mismo mediante el transportador de serotonina SERT y el vesicular de membrana VMAT₂, a alta concentración, condicionada genéticamente en los cuadros endógenos. La liberación de DMT se acentúa por estrés fisiológico que estaría exagerado en la esquizofrenia respecto a los otros cuadros. El círculo se cierra pues este mismo fenómeno regenera constantemente una hiperconcentración de DMT, que llega a excretarse por orina.

Este circuito de retroalimentación negativa que puede llegar incluso al núcleo celular con la consiguiente neurodegeneración, debería poder cortarse antes de su cronificación.

Los pacientes esquizofrénicos agudos, sin duda, tienen la característica, estadísticamente significativa, de presentar compuestos metilados en su orina. El resto de los cuadros puede compartirla en parte, ya que algunos podrían tratarse de esquizofrenias encubiertas, aspectos muy relevantes al escoger la terapéutica.

En resumen, la metilación aberrante o transmetilación patológica subyace como mecanismo etiopatogénico de la presencia de alteraciones perceptuales de todo orden en un grupo altamente significativo de pacientes psiquiátricos.

Referencias:

1. Vitale A.A., Ciprian-Ollivier J., Vitale M.G., Romero E., Pomilio A.B. Estudio clínico de marcadores de la hipermetilación indólica en las alteraciones de la percepción. *Acta Bioq. Clín. Latinoamer.* 2010; 44 (4): 627-642.
2. Ciprian-Ollivier J.O., Vitale A.A., Pomilio A.B. Génesis neuroquímica molecular de las alucinaciones en la esquizofrenia. Implicancias clínicas. Editorial Académica



- Española (marca comercial de OmniScriptum GmbH & Co. KG, Saarbrücken, Alemania); 2015. ISBN: 978-3-659-09956-4.
3. Pomilio A.B., Vitale A.A., Ciprian Ollivier J.O. Estudios clínicos y de radiomarcación de biomarcadores de la hipermetilación indólica en alteraciones de la percepción humana. *Anales Soc. Científ. Argentina* 2017; 259 (3): 5-20.
 4. Pomilio A.B., Vitale A.A., Ciprian-Ollivier J., Cetkovich-Bakmas M., Gómez R., Vázquez R. *Ayahoasca*: an experimental psychosis that mirrors the Transmethylation Hypothesis of Schizophrenia. *J. Ethnopharmacol.* 1999; 65: 29-51.
 5. Vitale A.A., Pomilio A.B., Cañellas C.O., Vitale M.G., Putz E.M., Ciprian-Ollivier J.O. *In vivo* long-term kinetics of radiolabeled *N,N*-dimethyltryptamine and tryptamine. *J. Nuclear Med.* 2011; 52 (6): 970-977.
 6. Ciprian-Ollivier J.O., Cascallar E., Biganzoli B., Pomilio A.B. Diagnóstico fehaciente de esquizofrenia: 37 años de experiencia en la utilización del HOD Test. *Acta Psiquiátr. Psicol. Am. Lat.* 2014; 60: 147-159.
 7. Sintas J.A., Vitale A.A. Synthesis of ^{131}I derivatives of indolealkylamines for brain mapping. *J. Labelled Compnds. Radiopharm.* 1997; 39: 677-684.
 8. Pomilio A.B. Separación de aminas biogénicas mediante cromatografía líquida de alta resolución. *Acta Bioquím. Clín. Latinoam.* 1995; 29: 3-36.
 9. Pomilio A.B., Vitale A.A. Técnicas para determinación cuali/cuantitativa de drogas de abuso en fluidos biológicos. *Acta Bioquím. Clín. Latinoam.* 2006; 40: 347-382.

--



10-Química Ambiental, Seguridad e Higiene

Evaluación de la calidad ambiental del agua e impactos en los Ecosistemas del manglar de Cojimíes- Ecuador mediante parámetros físicoquímicos

Villareal de la Torre¹⁻², Espinoza Lucas Angie¹ Torres Delgado Kendra¹, Chafra Cantos Andrea¹, Alvia Lucas José¹.

¹Facultad Ciencias del Mar, Carrera de Biología, Universidad Laica Eloy Alfaro de Manabí, Manta, Manabí, Ecuador.

²Grupo-Aquatox (Ecotoxicología acuática CCMar.)

Corresponsal email: davidvillareal@hotmail.cl y/o david.villareal@uleam.edu.ec

Resumen

El presente trabajo investigativo tuvo como hito evaluar mediante parámetros físico-químicos la calidad ambiental del manglar por valoración quimiométrica la concentración de los iones presentes en muestras de agua como: nitritos, nitratos, fosfatos, DQO (Demanda Química de Oxígeno), sólidos disueltos, dureza total, temperatura y pH. Este muestreo se llevó a cabo en el ecosistema del manglar de Cojimíes-Muisne, durante los meses de junio y julio 2017; correspondientes a estación seca, con una variación espacio temporal de 8 semanas; se realizaron 8 muestreos; uno por cada semana con 8 parámetros indicadores por cada analito; total 64(lecturas). El mismo se fundamentó en metodología descriptivo-comparativa de campo. La recolección de las muestras de agua a analizar fueron tomadas según coordenadas y referencias geográficas: latitud 0°22.335´ N y longitud 78°58.649´ W. El propósito del ensayo fue cuantificar las variables y parámetros presentes como sales inorgánicas en disolución en aguas internas del Manglar de Cojimíes con el objeto de predecir el grado de contaminación y equilibrio de la biota acuática producto de actividades antropogénicas las mismas que pueden alterar la armonía del pasivo ambiental y el desarrollo armónico de la ictiofauna. Los resultados finales de este ensayo permitirán diagnosticar, recomendar y proponer a instituciones especializadas, un plan de restauración, mitigación, y saneamiento del ecosistema y entorno. En conclusión los resultados obtenidos se compararon frente a estándares de calidad del agua establecidos por las normativas vigentes nacionales e internacionales, donde se comprobó que sobrepasaron los intervalos de tolerancia para Dureza total lo que indica que existe un alto contenido en los elementos de calcio y magnesio en el agua y otros contaminantes que a largo plazo se podrían bioacumular en la cadena trófica por eutrofización causando un impacto irreversible al ecosistema, puesto que la principal causa antropogénica del proceso de eutrofización es la contaminación química.

Palabras claves:

Concentraciones, iones, ecosistema, contaminación ambiental, parámetros físico-químicos.



Abstract

The aim of this research was to evaluate the concentration of the ions present in water samples such as nitrites, nitrates, phosphates, COD (quench oxygen demand), dissolved solids, total hardness, temperature and pH. This sampling was carried out in the mangrove ecosystem of Cojimés-Muisne, during the months of June and July 2017; corresponding to dry season, with a time space variation of 8 weeks; 8 samples were obtained; one for each week with 8 indicator parameters for each analyte; total 64. It was based on descriptive-comparative field methodology. The water samples were collected according to coordinates and geographical references: latitude $0^{\circ} 22.335'N$ and length $78^{\circ} 58.649'w$. The purpose of the trial was to quantify the variables and parameters present as inorganic salts in solution in the internal waters of the Cojimés Mangle in order to predict the degree of contamination and balance of the aquatic biota product of the anthropogenic activities that can alter the harmony of the environmental liability and the harmonious development of the ichthyofauna. The final results of this trial allowed to diagnose, recommend and propose to specialized institutions a plan for restoration, mitigation, and sanitation of the ecosystem and environment. In conclusion, the results obtained were compared to water quality standards established by the current national and international regulations, where it was verified that they exceed the tolerance values for Total Hardness indicating that there is a high content in the elements of calcium and magnesium in water and pollutants that could in the long term bioaccumulate in the food chain by eutrophication causing an irreversible impact on the ecosystem, since the main anthropogenic cause of the eutrophication process is chemical contamination.

Keywords:

Concentrations, ions, ecosystem, environmental pollution, physical-chemical parameters.

Introducción

Los bosques de manglar están constituidos por árboles capaces de soportar períodos de inundación frecuentes y amplias variaciones de salinidad y otros componentes. Los manglares se consideran no sustituibles, debido a su singularidad y grado de adaptación a ambientes adversos, características logradas a través de millones de años de evolución con el medio. Son hábitats de una gran diversidad de especies de mamíferos, aves, reptiles, peces, moluscos, insectos y microorganismos (Pool, Lugo, & Snedaker, 1975).

En investigaciones, según (CONABIO, 2009) los manglares por su productividad, sustentan recursos pesqueros y constituyen sitios de anidación, alimentación y reproducción para peces, cangrejos, camarones y moluscos.

El manglar de Cojimíes, se encuentra formando parte de la provincia de Esmeraldas y del sistema hidrográfico Bunche-Cojimíes, cuyo cauce principal es el Río Muisne que, a su vez está alimentado por una variedad de esteros. Posee una de las extensiones de manglar más importantes del país, incluyendo así un total de seis especies de mangles y se estima que en el refugio habitan 253 especies, de las cuales 25 son mamíferos, 70 aves, 95 peces, 35 moluscos y 28 crustáceos (Ambiente, 2003).

Sin duda alguna, los manglares representan un notable valor ambiental y económico tanto para el ecosistema como para los habitantes, respectivamente. Sin embargo, a través de los años se ha venido observando un deterioro del mismo debido a la inconsecuente actividad del hombre.

Este tipo de actividades producirá directamente una alteración en los componentes físico-químicos del agua de los manglares, lo cual reducirá la diversidad y calidad de sus recursos. Es así que se busca con esta investigación analizar el nivel de contaminación existente y su repercusión en el ecosistema para lograr una base en el inicio del aporte en futuros proyectos que vayan encaminados a estructurar diferentes condiciones de calidad para la sostenibilidad de los manglares.

Materiales y Métodos

Área de muestreo

Esta investigación de campo se realizó en el estuario Cojimies-Muisne, que cuenta con aproximadamente 3.173 hectáreas de ecosistema manglar (Cojimíes, 2014-2019); El muestreo se llevó a cabo durante la estación seca correspondiente a los meses de junio y julio 2017; con una variación espacio temporal de 8 semanas, en los que se obtuvieron 8 analitos, uno por semana cada uno con 8 parámetros indicadores (variables) total n=64. Las coordenadas y referencias geográficas en las que se recolectó la muestra de agua fueron las siguientes: Latitud 0°22.335' N y longitud 78°58.649 W (Figura 1).



Figura 1. Área de muestreo Manglar.

Diseño de investigación

El presente ensayo evaluó la calidad ambiental del agua en el origen, se utilizó metodología descriptiva-comparativa de campo, la misma que implicó toma muestras, pruebas físicas-químicas y análisis de las variables para obtención de resultados. Para los análisis físicos se utilizó PH y termómetro digital mientras que para los análisis químicos las muestras recolectadas fueron llevadas hacia el laboratorio "CESECCA-ULEAM", con el objetivo de evaluar y cuantificar por quimiometría analítica la concentración de los iones presentes en el analito y obtener precisión confiabilidad en los resultados.



Acondicionamiento y preparación de la muestra

La recolección de las muestras fue “ *in-situ* ” las mismas fueron recogidas en botellas de vidrio previamente esterilizadas y luego enjuagadas con agua del mismo río (analito); hasta el enrase para evitar el ingreso de oxígeno pues esto alteraría la certeza de los análisis y se obtendría datos erróneos. Las muestras para análisis de O₂ fueron recogidas en recipiente aislado como sugieren las normativas establecidas. Se tomaron 8 muestras con variación espacio temporal de 8 semanas, esto es una toma de 1 lt. por semana en diferentes puntos de zonificación utilizando GPS para su ubicación, y que la prospección delimitada sea heterogénea al obtener datos confiables; luego se procedió a rotular las mismas indicando hora, fecha, temperatura y PH para ser transportados en cooler con hielo a -4°C como temperatura mínima hasta el laboratorio ya que el tiempo máximo estimado de 12 horas es aceptable para cuantificar las variables mencionadas.

Metodología de análisis

El método de referencia utilizado en el análisis físico-químico de la calidad ambiental del agua en el laboratorio se fundamenta en el “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22th Edition”. (año 2013).

Análisis estadístico

Los resultados obtenidos se representaron mediante gráficos interpretativos de barras, donde se observan las diferencias cuantitativas de la presencia de cada anión en disolución, el mismo que nos permitirá evaluar y predecir el grado de contaminación y concentración de los parámetros y variables presentes en el manglar.

Resultados

Tabla Límite valores Permisibles según Organismos especializados.

Parámetros Químicos	Unidades de medida	TULAS (Texto Unificado de Legislación Ambiental Ecuatoriana)	INEN (Servicio Ecuatoriano de Normalización)	EPA (Agencia de Protección Ambiental)	OMS (Organización Mundial en la Salud)
DQO	mg/l	500.00	500.00	330	500.00
Dureza Total	mg/l	-	-	-	Blandas: 60-120 Semidura: 120-180 Muy dura: >180
Fosfato	mg/l	-	15.00	-	-
Nitrato	mg/l	10	13.00	10	9
Nitrito	mg/l	1.0	0.20	0.1	1.0
STD	mg/l	1000.00	1600.00	-	-

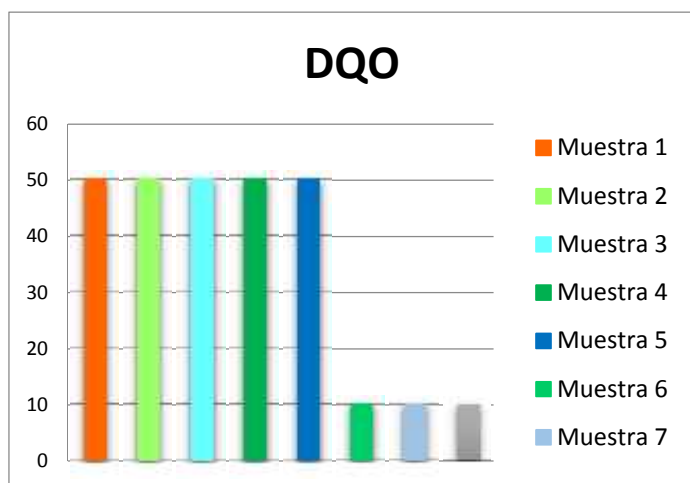


Gráfico 1

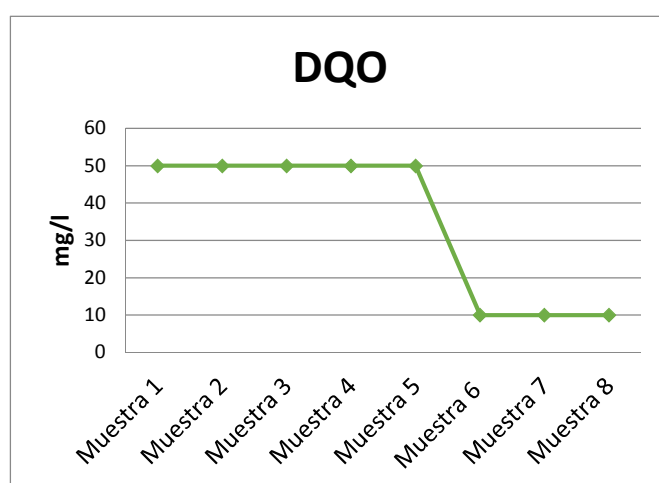


Gráfico 2

En el gráfico 1 y 2 se observa que las muestras tomadas en las cuatro semanas del mes de junio y en la primera del mes de julio la concentración referente a Demanda Química de Oxígeno se mantiene en un rango de 50 mg/l, sin embargo durante las 3 semanas del mes de julio existe un descenso notable en el parámetro llegando a una concentración de 10 mg/l. Estos resultados al compararlos con las organizaciones internacionales como la Agencia de Protección Ambiental (EPA), indica que el límite máximo permisible del parámetro DQO debe ser de 330 mg/l, y organizaciones nacionales como en el caso del Texto Unificado de Legislación (TULA) se establece que el límite máximo es de 500 mg/l. Se concluye que el agua del manglar no posee descargas de aguas residuales ni materia orgánica en descomposición por lo que representa un medio estable para el desarrollo de organismos que habitan en él.

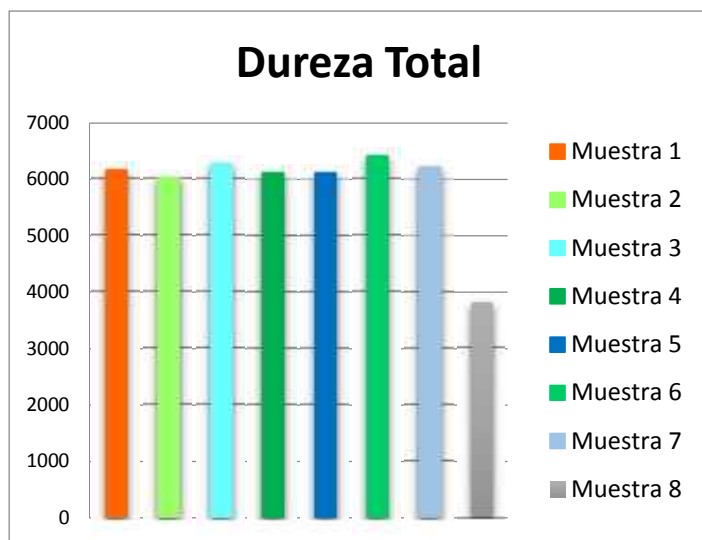


Gráfico 3

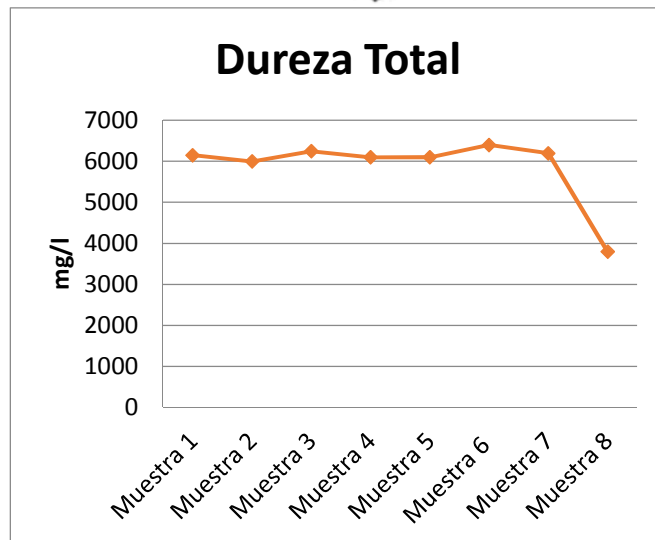


Gráfico 4

En el gráfico 3 y 4 se observa que el valor más alto en cuanto a dureza total se encuentra en la muestra número 6 con 6400 mg/l, mientras que el valor mínimo se observa en la muestra número 8 con 3800 mg/l. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), la clasificación de la dureza del agua en mg/l Carbonato de calcio (CaCO_3) es: de 0-60 mg/l corresponde a aguas blandas; 61-120 mg/l agua semidura; 121-180 mg/l agua dura y >180 mg/l corresponde a agua muy dura. En los análisis realizados en el lugar de estudio dio como resultado una alta cantidad de dureza total CaCO_3 lo que corresponde según la OMS a un tipo de agua en términos generales muy dura lo que confirma la existencia de altos niveles de minerales, en particular sales de magnesio y calcio presentes en el manglar.

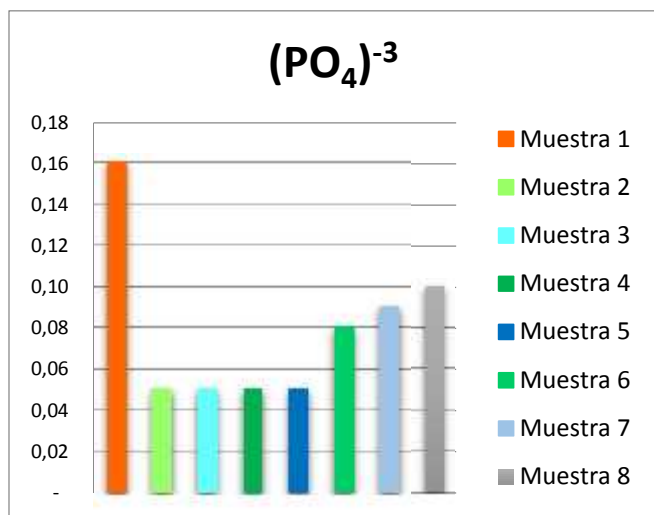


Gráfico 5

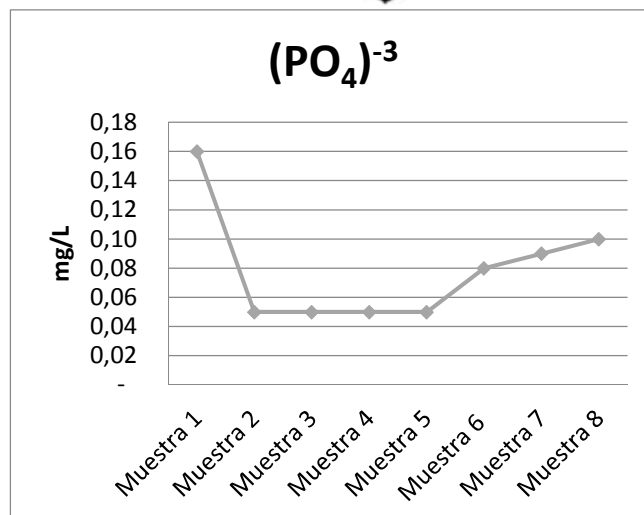


Gráfico 6

En los gráficos 5 y 6 se observa que en la primera semana del mes de junio; los aniones fosfato se encuentran elevados con 0.16 mg/l. Luego existe una disminución en la segunda semana de dicho mes con 0.05 mg/l manteniendo este nivel constante durante 5 semanas, posteriormente durante las dos últimas semanas del mes de junio se observa que el parámetro de fosfato tiene un aumento. Sin embargo, este aumento no provoca algún daño en la actualidad al manglar debido a que los niveles en el que se encuentra los fosfatos están por debajo de rango según el Servicio Ecuatoriano de Normalización (INEN) que corresponde a 15.00 mg/l. lo cual indica que el agua no existe presencia de materiales contaminantes provenientes de fosas sépticas, abonos, peletizados, compuestos, detergentes, herbicidas, entre otros.

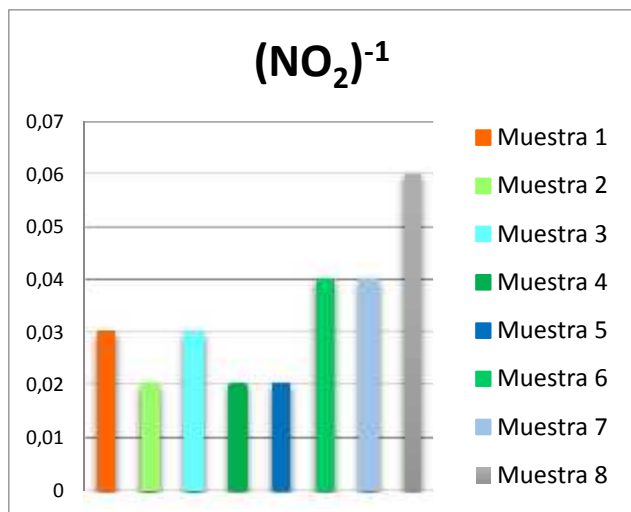


Gráfico 7

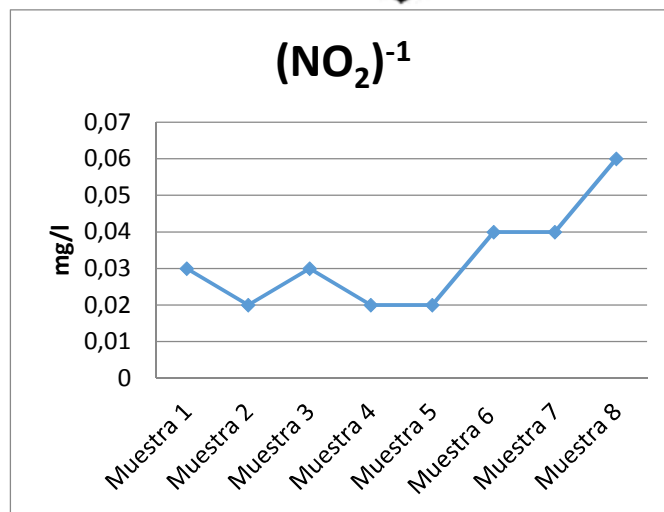


Gráfico 8

En los gráficos 7 y 8 se observa que la concentración máxima para nitritos se encuentra en la cuarta semana del mes de julio esto es la muestra 8 con 0.06 mg/l .Por lo tanto, al compararlo con el nivel máximo de concentración de este parámetro con la Organización Mundial de la Salud (OMS) es de 1.00 mg/l, y con la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y Texto Unificado de Legislación (TULA) establecen que la concentración máxima de este anión es de 0.1 mg/l. Demuestra que el agua se encuentra dentro del intervalo permisible, además de indicar que no existe contaminación por evacuaciones fecales, y excrementos, por consiguiente el manglar se encuentra apto para desarrollar actividades y faenas acuáticas. Los NO₂ se encuentran en un estado de oxidación intermedio entre el NH₃ y el NO₃. La concentración de nitritos en aguas superficiales es muy baja pero puede aparecer ocasionalmente en concentraciones inesperadas altas debido a la contaminación de aguas industriales y domésticas. Valores sobre 1.0 mg/l son totalmente tóxicos y representan un impedimento para la vida piscícola y establecimiento de un ecosistema en buenas condiciones.

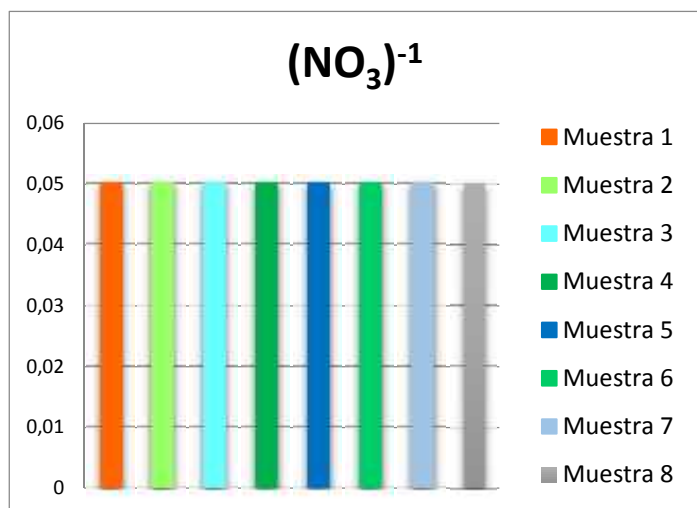


Gráfico 9

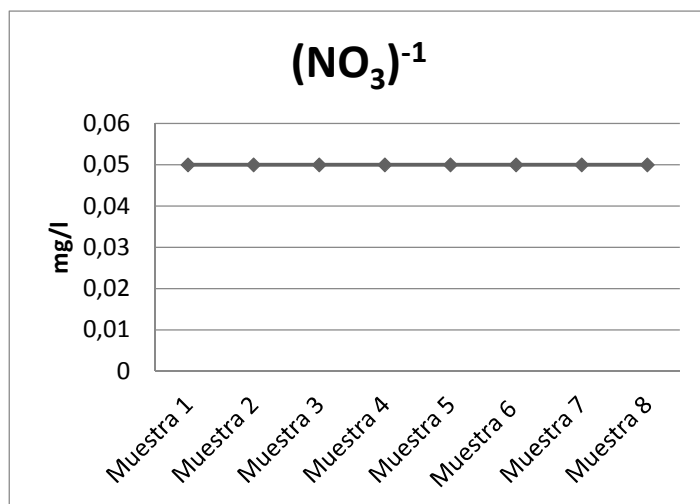


Gráfico 10

Para los gráficos 9 y 10 se observan los resultados en cuanto al parámetro nitrato. La Organización Mundial de la Salud (OMS) establece que la concentración de nitrato en aguas naturales no contaminadas debe ser inferior a 9.00 mg/l, mientras que para La Agencia de Protección Ambiental (EPA) y el Texto Unificado de Legislación (TULA) el nivel máximo de nitratos en el agua debe ser máximo de 10.0 mg/l. Al comparar el resultado de los análisis se observó que la concentración por nitratos se mantiene dentro de los parámetros establecidos, lo que indica que el agua del manglar se encuentra libre de fuentes comunes de contaminación por nitratos como son: sistemas sépticos, basureros, fertilizantes, estiércol, y material vegetal en descomposición.



Gráfico 11

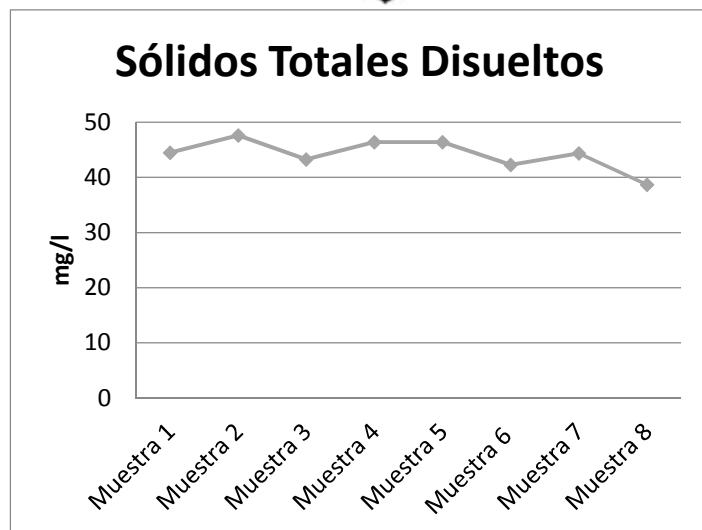


Gráfico 12

Los gráficos 11 y 12 indican que los resultados obtenidos en los sólidos totales se encuentran en un rango entre 35-47 mg/l lo que significa que también se encuentran dentro de los valores permisibles, en el agua salobre tiene un límite de 3500 mg/l, lo cual indica que tanto las sales que están presentes en el agua así como el material que se encuentra en fase sólida en forma de coloides o partículas muy finas están en cantidades normales y no presentan daños a la ictiofauna del medio.

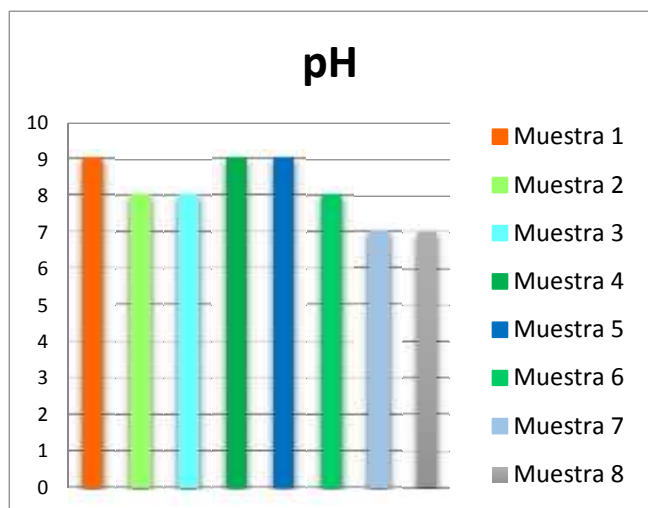


Gráfico 13

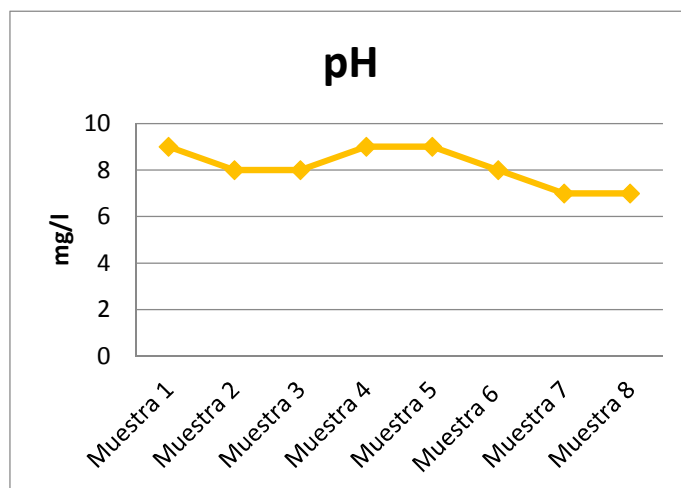


Gráfico 14

Los resultados físicos referentes a PH en los gráficos 13 y 14, se observa que el pH obtenido más alto corresponde a la primera y cuarta semana del mes de junio, al igual que en primera semana del mes de julio con un valor = 9 que es alcalino, pero se encuentra dentro del intervalo admisible para la preservación de la vida acuática en base al límite establecido por el Texto Unificado de Legislación (TULA) y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) que corresponde a 6.5-9.5 como valores límites.

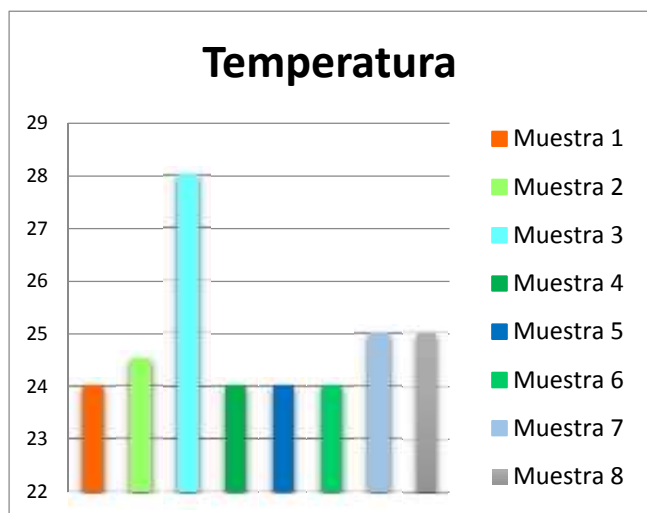


Gráfico 14

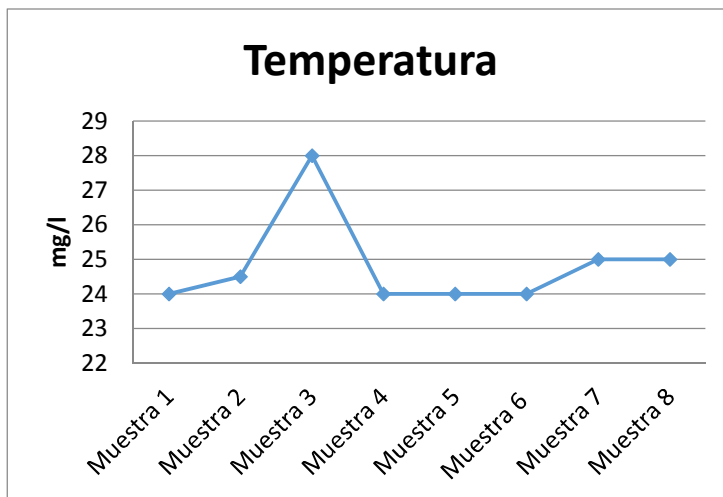


Gráfico 15

En los parámetros de temperatura analizados para muestras de agua, se observa en los gráficos 14 y 15, donde el valor máximo es de 28°C en la tercera semana del mes de junio, mientras que la temperatura mínima es de 24°C se observa en la primera y cuarta semana del mes de junio al igual que en la primera y segunda semana del mes de julio indica que la calidad de agua se encuentra aceptable para la conservación de la fauna en el manglar de acuerdo a la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) en el que establece que en condiciones naturales se debe encontrar como máxima a 32 °C.

Discusión

En este estudio se evaluó la calidad de agua del manglar de Cojimíes, de acuerdo al análisis físico-químico correspondiente a $n=8$ muestras (64 indicadores) en distintos puntos de zonificación del estuario, donde el incremento de las sustancias iónicas puede ocasionar una alteración en la composición del agua afectando su calidad durante un lapso de 8 semanas comprendido en el mes de junio a julio estación seca, en esta zona del manglar existe afluencias de camaroneras y de plantaciones de palma, la cual se considera que es un factor de contaminación antropogénica.

Correlacionando los estudios de Rodríguez, A. (2013) señala que para medir las condiciones de la calidad del agua en la bahía de Jaramijó, a través de datos básicos obtenidos con termómetro y cinta pH, se evidencia que hay condiciones óptimas y físicas de temperatura ($24 - 25^{\circ}\text{C}$) y pH (8-9), para la vida biológica.

En lo que respecta a los parámetros químicos, en estudios basados en la misma metodología de análisis de este proyecto, Rodríguez, A. (2012) señala que en el cabo de Atacames se cuantificaron iones para demanda química de oxígeno (DQO) donde se encontró valores de 50 mg/lit, los cuales son bajos ya que la permisibilidad es de 330- 500mg/lit ; se determinó que existió en aquel año un déficit en DQO lo que indica que el agua del mismo es carente de O_2 por exceso de materia orgánica en descomposición.

En el caso del ion fosfato registramos un valor máximo de 0.16 mg/lit mientras que en el cabo de Atacames fue de 3 mg/lit, el valor permisible según la INEN de 15 mg/lit se determina que no sobrepasa el límite, por lo tanto el agua se encuentra libre de contaminación proveniente de fosas sépticas, abonos, detergentes o herbicidas; teniendo en cuenta que en el cabo de Atacames a comparación del manglar de Cojimíes si presentó un valor elevado.

Según la OMS establece que el valor permisible para nitratos establece que su valor permisible esta dado en 9mg/lit mientras que TULAS se refiere hasta 10mg/lit en el caso de Cojimies el resultado fue de 0.5 mg/lit lo que indica que el agua está libre de desechos sépticos y de basureros, mientras que en el caso de la bahía de Jaramijó está cerca de los 7mg/lit. Y en el caso de la dureza total el límite permisible para aguas muy duras es > 180 mg/lit, para Cojimies el resultado excedió a 6.400mg/lit y en la octava semana 3.800g/lit esto que indica presencia de minerales magnesio y calcio en cantidad apreciable.

Conclusiones

Mediante éste trabajo investigativo se verificó y convalidó que los parámetros analizados en el agua del Manglar prevengan a futuro una alteración e impacto ambiental irreversible de la biota que progresivamente vaya aumentando y sea posible proponer un diagnóstico, remediación y restauración del mismo.

Los rangos ponderados con criterio de calidad admisible por organizaciones tanto locales como internacionales convalidan la interpretación de los mismos, dichos organismos acreditados para interpretar y confirmar estos valores son: TULA (Texto Unificado de Legislación Ambiental), FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), OMS (Organización Mundial de la Salud), INEN (Servicio Ecuatoriano de Normalización) y EPA (Environmental Protection Agency).

En la cuantificación de los resultados obtenidos de las muestras se observa que solamente un parámetro o indicador como dureza total (DT) superó el intervalo permitido, demostrando que la calidad ambiental del agua contiene altos niveles de calcio, magnesio y otros iones inorgánicos en disolución los mismos que pueden afectar el proceso de osmorregulación de la ictiofauna progresivamente.

Recomendaciones

- Es necesario realizar muestreos en diferentes zonas y estaciones de manera continua, debido a que mientras más datos se obtengan sobre este tipo de investigaciones, se dará gran apertura a correlaciones entre proyectos y de esta manera obtener resultados que permitan el avance de esta hipótesis y nuevos conocimientos.
- El correcto y adecuado manejo de las descargas de aguas residuales de empresas camaroneras, este problema no solo afecta al manglar sino también a las especies que habitan este ecosistema, debido a que en otros estudios de manglares se han encontrados cantidades elevadas de sustancias químicas introducidas por la mano del hombre.
- Difundir estudios semejantes, para optimizar proyectos de protección y sostenibilidad ambiental y evitar la destrucción de los espejos de agua y otros recursos acuáticos fuente de alimento de la población, de ésta manera apoyar el desarrollo de éste tipo de propuestas.

Referencias Bibliográficas

1. Ambiente, M. d. (2003). Obtenido de REFUGIO DE VIDA SILVESTRE MANGLARES ESTUARIO DEL RÍO MUISNE: <http://www.ambiente.gob.ec/refugio-de-vida-silvestre-manglares-estuario-del-rio-muisne/>
2. Cabrera, E., Hernández, L., Gómez, H., & Cañizares, M. (2003). Determinación de nitratos y nitritos en agua: Comparación de costos entre un método de flujo continuo y un método estándar. *Revista de la Sociedad Química de México*, 88-92
3. CONABIO. (2009). *Manglares de México: Extensión y Distribución* (2da ed.). México : Comisión Nacional para el conocimiento y uso de la biodiversidad.
4. Pool, D., Lugo , A., & Snedaker, S. (1975). Litter production in mangrove forests of southern Florida and Puerto Rico. *Institute of Food and Agriculture Sciences, University of Florida*.
5. Olguín, E., Hernández , M., & Sánchez-Galván, G. (2007). Contaminación de manglares por hidrocarburos y estrategias de biorremediación, fitorremediación y restauración. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 23.
6. Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D., Clesceri, L.S. (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition. Washington, DC: American Public Health Association. pp 1-1496.
7. Rodríguez, A. (2002). Caracterización de la Calidad de las Aguas y Sedimentos del Rio Atacames en la Costa Ecuatoriana, Mayo, 2001. *Acta Oceanográfica del Pacífico*. INOCAR. Vol.12 (1). 1- 8.
- 8- Rodríguez, A. (2013). Caracterización y Evaluación de la Calidad del Agua de la Bahía de Jaramijó en la Costa Ecuatoriana, 2008. *Acta Oceanográfica del Pacífico*. INOCAR. Vol.18 (1). 1- 9.
9. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater,22 th Edition,2013.



CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE MUESTRAS DE AGUA DE LA ZONA DE MINAS CAPILLITAS, ANDALGALÁ, CATAMARCA Y SU IMPACTO EN LA CONTAMINACIÓN

M. Gabriela Muruaga¹, M. Laura Muruaga¹, Cristian A. Sleiman²

¹ Universidad Nacional de Tucumán. Facultad de Ciencias Naturales e Instituto Miguel Lillo. Miguel Lillo 205. Tucumán. Argentina.

² Universidad Nacional de Tucumán. Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología. Av. Roca 1900. Tucumán. Argentina.
gabymuruaga@csnat.unt.edu.ar

Introducción: Minas Capillitas o Capillitas es una localidad del departamento Andalgalá, provincia de Catamarca, Argentina. En esta localidad se encuentran yacimientos de la era mesozoica que tienen aún vetas de cobre, plomo, cinc, antimonio, oro y plata. Actualmente se la explota para extraer la rodocrosita o Rosa del Inca. La rodocrosita pertenece al grupo de las calcitas, con fórmula $MnCO_3$, pertenece al sistema de cristalización trigonal y está clasificado dentro del grupo de los carbonatos.

La formación de la rodocrosita es en vetas hidrotermales de baja temperatura o en depósitos ricos en manganeso. La presencia de hierro le da ese característico color rojo. La encontramos formando cristales o en forma de estalactitas.

Objetivo: El objetivo de este trabajo fue la caracterización físicoquímica de las aguas de la zona de Minas Capillitas en Andalgalá, Catamarca y su impacto en la contaminación.

Materiales y Métodos: Se realizaron tres campañas de muestreos obteniéndose en total 9 muestras de agua y 9 muestras de suelo de tres sitios diferentes de la zona Minas Capillitas. Se determinó pH, conductividad, alcalinidad, dureza, flúor, nitrato, nitrito, cloruro, sulfato, aluminio, boro, calcio, potasio, magnesio, manganeso, sodio, estroncio, oro, cobre, plata, molibdeno, hierro, plomo, cinc, fósforo, arsénico, renio y azufre. Se realizó un promedio de cada parámetro a fin de lograr la caracterización de las aguas.

Resultados: Las muestras de agua presentaron un pH ligeramente ácido, que puede deberse al aporte de algún afluente o drenaje ácido recibido por el curso receptor o bien por la propia actividad microbiana que se desarrolla en el mismo. Se presentaron valores bajos de flúor, nitrato, nitrito y estroncio.

Los valores para flúor fueron de 0,3 mg/L considerando que el rango para agua de consumo varía entre 0,6 - 1,1 mg/L, no presentando impacto. La resolución 030 de SEMA establece que debe ser menor a 1,5 mg/L.

El estroncio presentó una concentración baja de 0,19 mg/L, teniendo en cuenta que el agua de pozo normal varía entre 0,2 – 1,0 mg/L.

Los valores de nitrato y nitrito no presentaron impacto significativo siendo de 0,6 mg/L y menor de 0,1 mg/L respectivamente.

El ión cloruro presentó una concentración de 148 mg/L, un valor normal equivalente a al agua de pozo de buena calidad si lo comparamos con el valor límite para el agua de consumo humano que es 350 mg/L, es un valor bajo considerando que la SEMA acepta hasta 600 mg/L.

Los valores de calcio, potasio y sodio obtenidos fueron respectivamente 130,4 mg/L, 14,8 mg/L y 102,0 mg/L, valores normales para elementos mayoritarios.



El ion sulfato presentó un valor elevado de 450 mg/L teniendo en cuenta que el valor límite para el agua de consumo humano es de 400 mg/L, mismo límite estipulado por la SEMA.

El aluminio presentó un valor de 0,36 mg/L que constituye una concentración alta comparada con el límite de agua para consumo humano que es de 0,20 mg/L, pero representa un valor bajo comparado con el límite estipulado por la resolución 030 de la SEMA para descarga de efluentes tratados que exige para el aluminio hasta 5,0 mg/L.

El valor de magnesio obtenido es de 41,63 mg/L que es un valor importante que impacta sobre la dureza del agua.

El valor promedio de manganeso obtenido es de 9,38 mg/L valor alto debido a que la zona presenta el yacimiento de Minas Capillitas de rodocrosita (MnCO_3), conocido mundialmente.

El boro presentó una elevada concentración de 1245 mg/L que supera ampliamente el límite para consumo humano que es de 0,5 mg/L y el límite estipulado por la SEMA de descarga de efluentes tratados que exige un valor máximo 2,0 mg/L.

Conclusiones: Las muestras de agua tomadas de las zonas de Minas Capillitas presentan concentraciones considerables de elementos como boro, aluminio y manganeso, los cuales pueden afectar gravemente la vida vegetal, animal y hasta los seres humanos por lo que estudios más profundos sobre los impactos de estos compuestos son de relevante importancia para favorecer el buen funcionamiento del ecosistema circundante.

SECCIÓN : 10) QUÍMICA AMBIENTAL, SEGURIDAD E HIGIENE

VARIABILIDAD ESPACIAL DE LOS NUTRIENTES INORGÁNICOS DEL ARROYO AGUA BLANCA, ACAILÂNDIA, MARANHÃO, BRASIL

José D. S. Figueredo¹; Marcia M. Silva¹; Jhonatam de O. Carvalho¹; Clayane C. Santos^{1*}.

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA) – *Campus Açaílândia* - Brasil

*E-mail: clayane.santos@ifma.edu.br

INTRODUCCIÓN

Los problemas de degradación del agua son sin duda muy preocupantes, ya que los recursos hídricos no son inagotables y, todas las formas de vida, sin excepción, dependen de agua para su desarrollo. La urbanización, falta de saneamiento básico y procesos industriales ha causado reflejos negativos en lo que se refiere a la calidad del agua (ROCHA et al., 2009)

El municipio de Acaílândia está ubicado en el estado de Maranhão, donde existe el Corriente Agua Blanca, que es de gran relevancia para el oeste del estado. El arroyo tiene una profundidad máxima de 1,5 metros y su nacimiento se ubica en la ciudad de San Francisco del Brejão - MA, su recorrido pasa por la Villa Ildemar, el barrio más grande de la ciudad, y sigue hacia el barrio del Pequiá, en que realizó su papel más importante, haciéndose afluente del río Pequiá, que posteriormente desagua en el río Acaílândia, uno de los principales ríos del Estado de Maranhão.

De esta forma, esta investigación se convierte en un instrumento importante para desarrollar acciones educativas con el fin de problematizar sobre preservación, manejo de los recursos hídricos y contaminación por efluentes domésticos que ocurren en el Corriente Agua Blanca, afluente de tercer orden del río Acaílândia. Por medio de esta investigación se busca contribuir con la formación de un banco de datos de las características físico-químicas del agua de la cuenca hidrográfica del arroyo Agua Blanca.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los análisis del agua del arroyo Agua Blanca se realizaron en marzo de 2018 (período lluvioso de la región). Esta campaña se produjo en tres puntos de recolección, caracterizados como cantidad, zona de mezcla y aguas abajo, punto 1 (P1), punto 2 (P2) y punto 3 (P3) respectivamente.

Se determinó algunos parámetros físico-químicos del agua: pH, Temperatura, Conductividad Eléctrica (CE), Sólidos Totales disueltos (STD), Color Aparente, Turbidez, Cloruros (Cl⁻), Oxígeno disuelto (OD), Demanda Bioquímica de Oxígeno (N₂), Nitrato (NO₃⁻), Silicato (SiO₃²⁻), Fosfato (PO₄³⁻), Calcio (Ca²⁺), Magnesio (Mg²⁺) y Hierro (Fe²⁺). Las muestras de agua fueron recolectadas en la región subsuperficial del cuerpo de agua, utilizando frascos de polietileno, con capacidad de 1500 mL, previamente etiquetados e higienizados. Las muestras fueron almacenadas en los frascos y acondicionadas en cajas de isopor con hielo y posteriormente guardadas bajo refrigeración hasta el momento del análisis, con base en la metodología de la APHA (2005).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las tres muestras de agua presentaron pH ácido, como se muestra en la Tabla 1, que relaciona los valores experimentales con el Valor Máximo Permitido (VMP) por las legislaciones del Consejo Nacional del Medio Ambiente (CONAMA). En el presente trabajo se analizan los resultados obtenidos en el análisis de los resultados obtenidos, entre 6 y 9, sin embargo el punto 2, presenta valor por debajo del estándar.

Para evaluar los niveles de oxigenación del agua los valores encontrados para DBO, están de acuerdo con el límite de 5 mg / L establecido por la Resolución para aguas dulces de clase II, excepto el punto 2, comprendido como zona de mezcla que presentó 8,6 mg / L. Los valores altos de DBO causan disminución de los valores de oxígeno disuelto en el agua, lo que puede provocar mortandad de peces y eliminación de otros organismos acuáticos. (BRASIL, 2006).

Los niveles de fósforo en forma de fosfato ($\text{PO}_4\text{-3}$) están por encima de lo establecido por la Resolución, que regularmente establece un límite máximo para el fosfato de 0,1 mg L⁻¹, indicando así un ambiente eutrófico. En ambientes eutrofizados, se tiene un alto índice de materia orgánica descompuesta en virtud de los altos niveles principalmente de nitrógeno, fósforo y dióxido de carbono, facilitando así la fotosíntesis de organismos anaeróbicos. (EUBA NETO et al., 2012), lo que explica el hecho del punto 3, aguas abajo, presentar menor concentración de oxígeno disuelto, intrínsecamente ligado a la descarga de efluentes sanitarios en el local y proximidad con las industrias. Entre los metales analizados, el Fe^{2+} en comparación con los valores máximos permitidos en el punto 1 está en desacuerdo.

Tabla 1: Características físico-químicas y nutrientes del agua de la cuenca del Corriente Agua Blanca.

Descritores físico-químicos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	VMP
Ph	6,0	5,1	6,3	6 a 9 ⁽¹⁾ - 6 a 9,5 ⁽²⁾
Temperatura (°C)	29,2	26,5	27,7	ND
Conductivida de Eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	87,3	97,6	91,4	ND
Sólidos Totais Dissolvidos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	87	97	91	500 ⁽¹⁾ - 1000 ⁽²⁾
Cor aparente (Uh)	49	36	90	15 ⁽²⁾
Turbidez (UNT)	9,0	4,0	17	100 ⁽¹⁾ - 5 ⁽²⁾
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5,20)	2,72	8,6	2,26	≤ 5 ⁽¹⁾
Oxigênio dissolvido (OD)	5,6	7,2	5,2	≥ 5 ⁽¹⁾ -
Cloreto (Cl-)	43	42	45	250 ⁽¹⁾⁽²⁾
Nutrientes ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)				
Nitrato (NO_3^-)	0,12	0,79	0,84	10 ⁽¹⁾⁽²⁾
Amônio (NH_4^+)	0,02	0,05	0,11	3,7 ⁽¹⁾
Nitrogênio Total (NT)	1,53	1,80	1,88	ND
Silicato (SiO_2^{2-})	9,57	13,10	14,02	ND
Fosfato (PO_4^{3-})	1,55	1,57	1,63	0,1 ⁽¹⁾
Cálcio (Ca^{2+})	4,01	4,80	7,21	ND
Magnésio (Mg^{2+})	2,43	1,94	0,49	ND
Ferro (Fe^{2+})	0,36	0,08	0,13	0,3 ⁽¹⁾⁽²⁾

Nota: ⁽¹⁾ resolução CONAMA N° 357 de março de 2005, ⁽²⁾ portaria. N° 2914 de dezembro de 2011 – Ministério da Saúde, ND = Não descrito na legislação

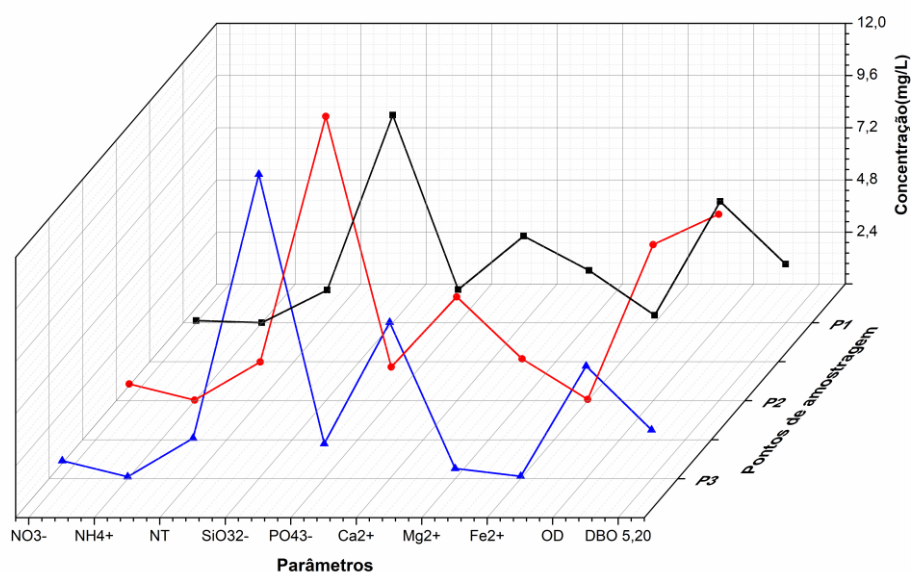


Figura 1: Concentraciones de OD, DBO 5,20 y nutrientes del agua de la cuenca del arroyo Agua Blanca

CONCLUSIONES

El Corriente Agua Blanca presenta algunos parámetros que lo clasifican con eutrófico, como el pH, demanda bioquímica de oxígeno, hierro y principalmente fosfato, que están en desacuerdo con los valores permitidos. El aumento de fosfato en un ecosistema hace que produzca más de lo que puede consumir, desencadenando un desequilibrio que trae consecuencias negativas para su metabolismo. Los demás parámetros físico-químicos se encontraron dentro de los límites vigentes por la legislación brasileña.

GRACIAS

Ao PIBIC; ao IFMA; e ao LABOHIDRO/UFMA.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: 2005.

BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 - Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências**. Diário Oficial da União. Seção 1, p. 58-63. Brasília: 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde - Secretaria de Vigilância em Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. 212 p. Brasília: 2006.– (Série B. Textos Básicos de Saúde).

EUBA NETO, M; et al. **Análises físicas, químicas e microbiológicas das águas do balneário Veneza na bacia hidrográfica do médio Itapecuru, MA**. Arquivos do Instituto Biológico, SciELO, v. 79, n. 3, p.397-403, São Paulo: 2012.



ROCHA, Julio Cesar; et al. **Introdução à química ambiental**. 2. ed. Bookman, 256 p. Porto Alegre: 2009.

SILVA, Raul Sousa. **Análise do nível de poluição do Córrego Água Branca: principal recurso hídrico da cidade de Açailândia**. 2010.

Sección 10

**INCIDENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES DEL CARBÓN
ACTIVADO DESARROLLADO A PARTIR DE CÁSCARA DE NUEZ EN SU
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE Cr(VI)**

J. Pellegrini¹, J.P. de Celis¹, J. Apesteguy²

1. Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Ingeniería Química, (LIDIQ). Dto. Ingeniería Química, UTN-FRA. Ramón Franco 5050 (1874). Villa Dominico. Buenos Aires. Argentina.

2. LAFMACEL. Facultad de Ingeniería. UBA. Paseo Colón 850 (C1063EHA) Buenos Aires. Argentina.

E-mail: jorgepellegrini@yahoo.com.ar

1. Introducción

La contaminación de cromo en agua es principalmente de origen antropogénico. Esto se debe a industrias como la textil, de cromado, la producción de acero inoxidable, entre otras, superando en muchos casos los niveles permisibles para consumo humano. Se elige la adsorción como método de remediación por las cualidades que tiene como su simpleza, bajo costo y sin la generación de contaminantes secundarios.

Se propone utilizar carbón activado (CA) preparado a partir de la cáscara de nuez de Nogal, como adsorbente.

2. Parte Experimental

Preparación del CA: Se aplicó el proceso de activación química impregnando cáscara de nuez con solución de ácido ortofosfórico (50% m/m) y una relación en masa ácido/precursor de 2. El precursor impregnado y pre-tratado en estufa a 110°C, se sometió a una rampa de calentamiento hasta alcanzar los 400°C. Esta se mantuvo durante 1 hora, dejando enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente, se procedió al lavado y el secado de la muestra.

Caracterización del CA: Se llevó a cabo el análisis próximo del CA y se registró el espectro FT-IR, para conocer los grupos funcionales superficiales del adsorbente. Se obtuvo la isoterma de adsorción de N₂ (-196°C) para el CA, empleando un sortómetro. Se evaluó el área superficial específica (S_{BET}) de la muestra. Se determinaron las características morfológicas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Ensayos de adsorción de Cr(VI): Se obtuvo la isoterma de adsorción a partir de ensayos batch a 18°C, empleando dosis de 0,1 gr_{CA}/100 ml_{sc} y variando la concentración inicial del soluto en condiciones de pH pre-establecida. Se utilizaron soluciones de diferentes concentraciones de dicromato de potasio, con agitación continua a 185 RPM, alcanzado el equilibrio luego de 48 horas de operación. Luego, las muestras se filtraron y se determinó la concentración residual de Cr(VI) por espectrofotometría UV-Visible. La cantidad de cromo adsorbido se dividió por la masa de adsorbente usado, obteniéndose la capacidad de adsorción, q_e, en mg de cromo/gr de CA.

Los datos de equilibrio se modelaron con las isotermas de Langmuir y Freundlich [1]. La ecuación del modelo de Langmuir está dada por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

donde:

q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$): capacidad de adsorción cuando la mono capa se satura.
 b ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$): constante relacionada con la energía de adsorción.

La ecuación de Freundlich está dada por:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

donde:

K_f ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y n (adimensional) representan la capacidad e intensidad de la adsorción.

3. Resultados y Discusión

El resultado del análisis próximo del CA se muestra en la Tabla 1.

Análisis Próximo (% en masa)			
Humedad	Material Volátil	Cenizas	Carbono Fijo
12,2	23,7	2,2	61,9

Tabla 1: Análisis Próximo del CA preparado.

El adsorbente presenta un contenido de humedad relativamente elevado dada la característica porosa del material. Es evidente que retendrá cierta humedad del ambiente. La presencia de material inorgánico se evidencia en el contenido de cenizas presente, siendo el mismo un valor típico para los CAs. El material volátil exhibe la existencia de compuestos oxigenados presentes en los grupos funcionales superficiales, tanto en los planos basales como en los planos prismáticos de la estructura carbonosa.

El espectro FT-IR del carbón activado se muestra en la Figura 1.

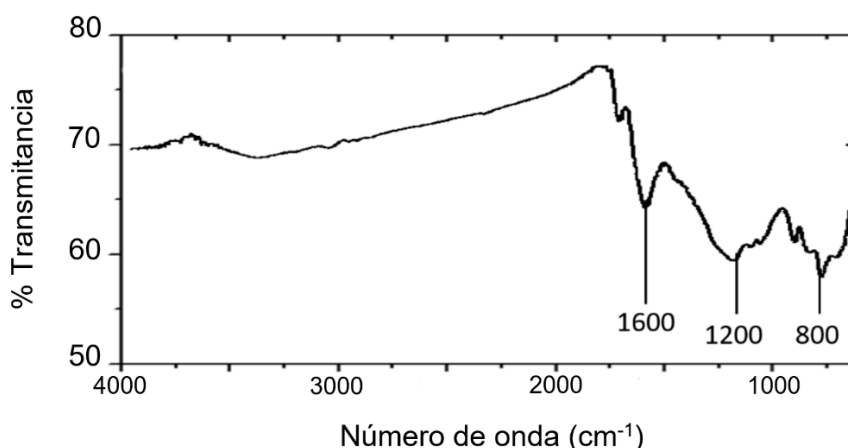


Figura 1: Espectro FT-IR de la muestra de CA.

En la misma se observa la existencia de diferentes grupos funcionales superficiales que serán los sitios activos en el proceso de adsorción. Las bandas registradas en el rango de 3200 a 3600 cm^{-1} indican la presencia de grupos hidroxilo (alcoholes y fenoles). La

banda de absorción centrada a 1600 cm^{-1} se asocia a anillos aromáticos o dobles enlaces carbono-carbono. La banda correspondiente a los 1200 cm^{-1} se vincula a la existencia de enlaces carbono-oxígeno presentes en ácidos carboxílicos. Además, a los 800 cm^{-1} se aprecian estructuras de los alquenos [2,3].

La S_{BET} fue de $1432\text{ m}^2/\text{g}$, mostrando el desarrollo de una elevada porosidad interna lo que sería beneficioso para el proceso de adsorción.

En la Figura 2 se muestran las micrografías SEM obtenidas para la muestra de CA.

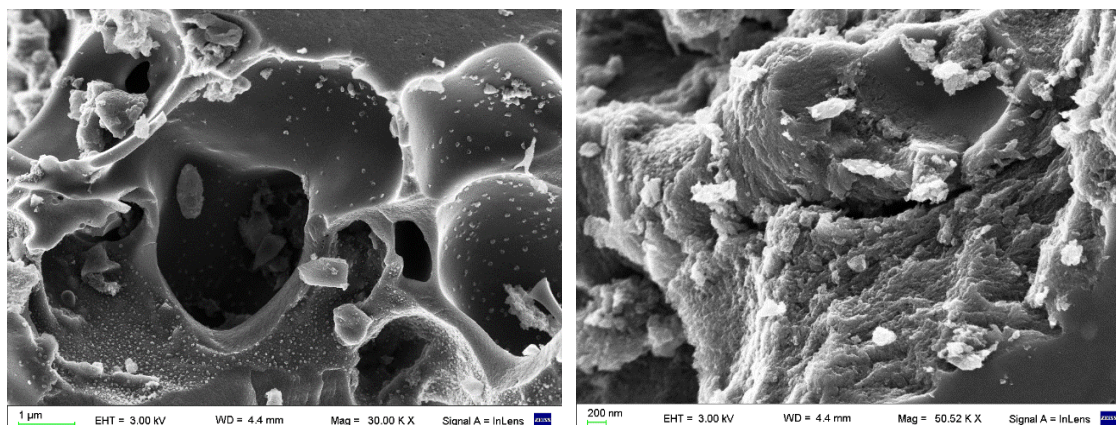


Figura 2: Micrografías SEM.

Se puede apreciar la preservación parcial de la estructura original del material lignocelulósico, como así también, la estructura altamente porosa de la muestra obtenida.

Los resultados de los ensayos de adsorción se presentan en la Figura 3 y los parámetros de los modelos empleados en los ajustes en la Tabla 2.

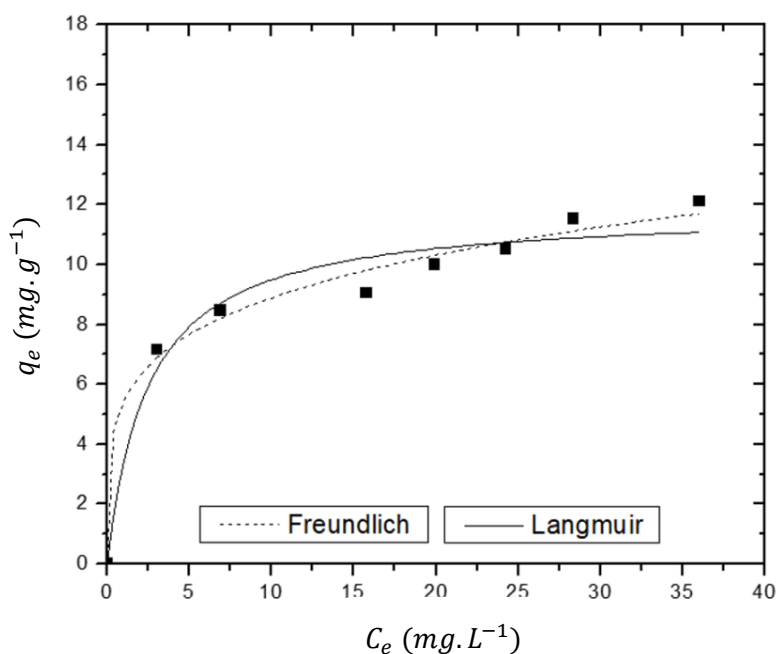


Figura 3: Isotherma de adsorción de Cr(VI) y los ajustes correspondientes de los modelos teóricos estudiados.

Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
q_m (mg/L)	b (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
11,8	0,41	0,96	5,4	4,7	0,99

Tabla 2: Parámetros para los modelos de Langmuir y Freundlich.

Se puede apreciar que el modelo de Freundlich tiene un mayor grado de correlación que el modelo de Langmuir. Esto se explicaría a partir de la propia naturaleza del CA donde la distribución de grupos funcionales en su superficie no es homogénea.

La isoterma de Langmuir, a pesar de un aceptable valor de R^2 , no explicaría el comportamiento observado experimentalmente. Esto se hace más marcado a concentraciones de equilibrio más elevadas.

4. Conclusiones

El CA obtenido muestra buenas cualidades como adsorbente de cromo hexavalente. El modelo de Langmuir, que supone una adsorción en mono capa con sitios activos de homogeneidad energética, no ha sido satisfactorio modelando los datos experimentales. En cambio, la isoterma de Freundlich muestra un ajuste adecuado, en concordancia con la existencia de una gran variedad de grupos funcionales. Los mismos proporcionarán sitios activos con energías de adsorción no similares.

5. Referencias

[1] Cooney D.O., Adsorption Design for Wastewater Treatment. CRC Press LLC: Boca Raton, Florida, 1999.

[2] Ensuncho, A; Milanés, N.; Robles, J.R. (2015). Remoción del Colorante Rojo Allura en Solución Acuosa utilizando Carbones Activados obtenidos de Desechos Agrícolas, Información Tecnológica 26 (2), 69-78.

[3] Guo, Y.; Rockstraw, D. A. (2007). Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. Bioresource Technology, 98(8), 1513-1521.

CONTAMINACION ATMOSFERICA DEBIDO A FUENTES MOVILES EN LA CIUDAD DE BAHIA BLANCA. PERCEPCION DEL BAHIENSE

Yamila S. Grassi^{1,2}, Nélide B. Brignole^{1,3}, Mónica F. Díaz^{1,4,*}

¹ Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), Universidad Nacional del Sur (UNS) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Camino La Carrindanga Km 7, CP: 8000, Bahía Blanca, Argentina.

² Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina. Avenida Alem 1253, CP: 8000, Bahía Blanca, Argentina.

³ Departamento de Ciencias e Ingeniería de la Computación, UNS. San Andrés 800 - Campus Altos del Palihue, CP: 8000, Bahía Blanca, Argentina.

⁴ Departamento de Ingeniería Química (DIQ), UNS, Bahía Blanca, Argentina. Avenida Alem 1253, CP: 8000, Bahía Blanca, Argentina.

* mdiaz@plapiqui.edu.ar

Sección 10: Química Ambiental, Seguridad e Higiene

Introducción

La contaminación urbana del aire es una de las principales preocupaciones alrededor del mundo, tanto en países desarrollados como en vías de desarrollo. El crecimiento de la población urbana y el incremento del volumen de tránsito motorizado en las ciudades, ha provocado una severa contaminación del aire que afecta el medio ambiente y la salud humana [1]. Según la Organización Mundial de la Salud, los efectos de la contaminación del aire sobre la salud de las personas son serios, tal es así que un tercio de las muertes producidas por accidentes cerebrovasculares, cáncer de pulmón y enfermedades del corazón se deben a la contaminación del aire. Los contaminantes responsables por el deterioro de la calidad de aire urbana son los óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, monóxido de carbono, material particulado y los compuestos orgánicos volátiles [1]. También deben considerarse la suspensión del polvo de las calles, debido al movimiento del tránsito, así como la utilización de neumáticos y frenos son fuentes significativas del incremento de concentración de material particulado en áreas urbanas [2].

Situación local

La ciudad de Bahía Blanca es una de las urbes portuarias más importantes de la Argentina, con un crecimiento económico significativo, acompañado por la contaminación del aire generada por la industria y las emisiones vehiculares [3].

La población considera el hecho de que, al existir un Polo Petroquímico en las afueras de la ciudad, este será el mayor y/o único contribuyente de contaminantes, lo cual es un razonamiento incorrecto. Las empresas que comprenden dicho polo acatan leyes que restringen las emisiones gaseosas al ambiente. Además, existe un ente gubernamental, el Comité Técnico Ejecutivo, que tiene a su cargo el control y monitoreo de las industrias de tercera categoría (según la Ley Provincial 11459) instaladas en el sector del Polo Petroquímico y área portuaria de Bahía Blanca. Se debe considerar que

entre el 70% y el 80% de la contaminación del aire en ciudades de naciones en vías de desarrollo, se atribuye a las emisiones vehiculares [4].

Los embotellamientos de tráfico, tienen el potencial de aumentar considerablemente las emisiones de contaminantes habituales de las fuentes móviles, y degradar la calidad del aire [5]. Otra situación que tiende a obstaculizar el normal flujo vehicular es estacionar en lugares prohibidos, una “pésima costumbre de los automovilistas bahiense” [6], por lo cual las calles consideradas como vías de circulación rápida, a partir del Programa de Movilidad Sostenible (Ordenanza 16873/2012) instrumentado por el municipio, pierden su función.

Actualmente no se miden contaminantes atmosféricos y calidad de aire en la zona céntrica de la ciudad. La información que se brinda de manera continua y online, por el municipio, corresponde sólo a la zona del Polo Petroquímico y área portuaria distantes a unos 10 km del centro urbano. No obstante, existen estimaciones de emisiones gaseosas de fuentes móviles realizadas por la agencia ambiental del municipio en 2013 [7], cuyos resultados, obtenidos mediante la metodología de factores de emisión, sirven de puntapié para nuestra investigación. En la Figura_1 se representa el porcentaje de cada contaminante emitido por fuentes móviles en la ciudad (2013).

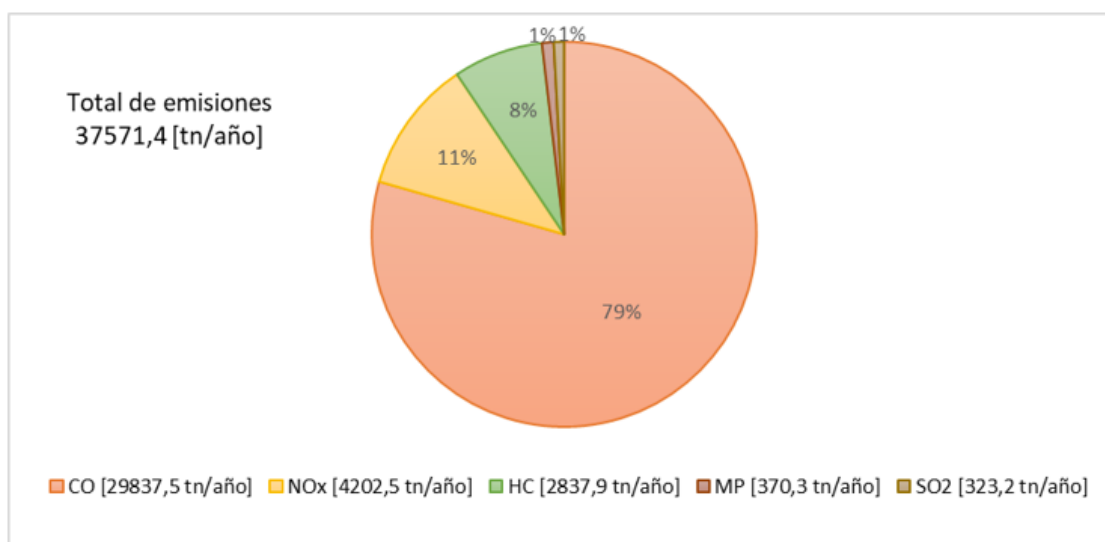


Figura 1- Datos de emisión de contaminantes provenientes de fuentes móviles, calculados con factores de emisión para el parque automotor de Bahía Blanca de 2013.

El exponencial crecimiento del parque automotor de la ciudad, desde 2003, se relaciona de manera directa con el aumento de las emisiones globales, a pesar que las nuevas tecnologías se consideran más limpias. En la Tabla_1 puede apreciarse, el incremento del número de automotores (no incluye motovehículos) desde 2003 hasta la actualidad (febrero-2019) en las calles de la ciudad.

Año			
2003	2007	2013	2019
71895	87545	130123	152800

Tabla 1- Datos del parque automotor de Bahía Blanca para los años 2003, 2007, 2013 y 2019.

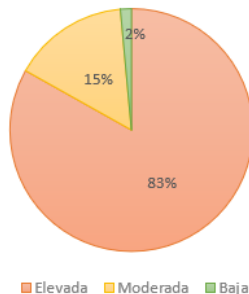
Percepción pública

Dentro del marco de nuestra línea de investigación se realizó en 2017 una encuesta preliminar de desplazamiento de personas en la ciudad de Bahía Blanca, y

uno de los módulos encuestados se refería a la percepción de la contaminación por fuentes móviles. Los resultados de 344 encuestas se detallan en la Figura_2.

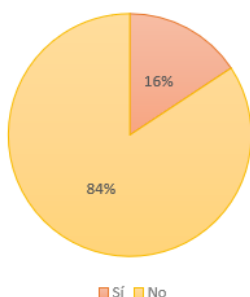
Resultados

¿Cómo percibe la contaminación vehicular en el centro de la ciudad?

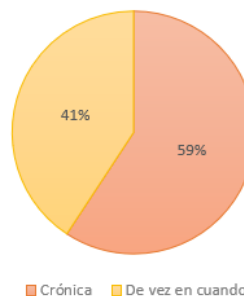


Encuestados que padecen enfermedades

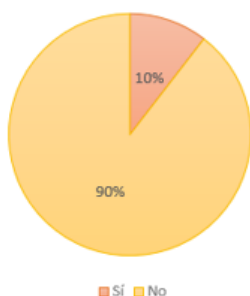
Enfermedades respiratorias



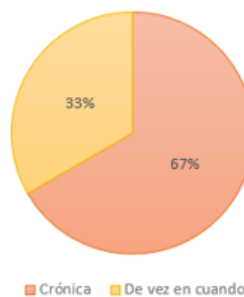
Frecuencia en que la padecen



Enfermedades de la piel



Frecuencia en que la padecen



Medida en que creen que la contaminación vehicular afecta su problema respiratorio

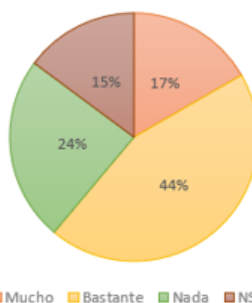


Figura 2- Resultados de la encuesta preliminar de desplazamiento de personas en la ciudad de Bahía Blanca (2017). Datos de preguntas acerca de contaminación vehicular.

Los resultados denotan que la población encuestada percibe a las fuentes móviles como generadoras de contaminación atmosférica en el centro de la ciudad y, que la misma, contribuye a empeorar enfermedades respiratorias y de la piel. Cabe destacar que, en coherencia con nuestros resultados, en encuestas llevadas a cabo en otras ciudades, se pudo determinar que la percepción pública estaba de acuerdo en que los riesgos para la salud han aumentado enormemente durante más de una década debido al deterioro de la calidad del aire en el entorno urbano [8].

Conclusión

Por todo lo expuesto anteriormente, queda en evidencia la necesidad de realizar un profundo estudio de contaminación atmosférica actual en la ciudad de Bahía Blanca, debido al exponencial crecimiento del parque automotor y la sensibilidad del ciudadano. El objetivo final es contribuir con datos fidedignos a la comuna para una correcta toma de decisiones en temas como salud pública, tránsito y movilidad sostenible.

Referencias

- [1] Gulia, S., Nagendra, S., Khare, M., Khanna, I. Urban air quality management – A review. *Atmospheric Pollution Research* 6, 286-304 (2015).
- [2] Amato, F. *et al.* Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emissions. *Journal of Hazardous Materials* 275, 31-36 (2014).
- [3] Allende, D. G., Castro, F. H., Puliafito, S. E. Air Pollution Characterization and Modeling of an Industrial Intermediate City. *International Journal of Applied Environmental Sciences* Vol. 5, Nº 2, 275-296 (2010).
- [4] Wang, H., Fu, L., Zhou, Y., Du, X., Ge, W. Trends in vehicular emissions in China's mega cities from 1995 to 2005. *Environmental Pollution* 158, 394–400 (2010).
- [5] Zhang, K., Batterman, S. Air pollution and health risks due to vehicle traffic. *Science of the Total Environment* 450–451, 307-316 (2013).
- [6] Estacionar en lugares prohibidos, una pésima costumbre de los automovilistas bahienses (25 de enero de 2016). *La Nueva*. Recuperado de <https://www.lanueva.com/nota/2016-1-25-0-58-0-estacionar-en-lugares-prohibidos-una-pesima-costumbre-de-los-automovilistas-bahienses>. [Accesado: 22 – enero - 2019]
- [7] Heim, V. Inventario de Emisiones Gaseosas de Fuentes Móviles - Bahía Blanca. CTE año 2013.
- [8] Alam, M. Z. *et al.* Air Pollutants and Their Possible Health Effects at Different Locations in Dhaka City. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources*. Vol. 9, Nº 4, 1-11 (2018).

ESTUDIOS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE ARSENIATO SOBRE ESFERAS DE QUITOSANO Y MAGNETITA.

Julián Bultri; Silvia García; Juan Carlos González; Sebastián Bellú.

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

Sección: Química Ambiental, Seguridad e Higiene.

Introducción:

El Arsénico es un elemento altamente tóxico que afecta varias regiones de nuestro país. Es por ello que resulta importante desarrollar tecnologías económicas y eficientes para cuantificar y remover este contaminante de los diferentes cuerpos acuíferos. La aplicación de técnicas de adsorción resulta atractiva ya que se pueden emplear adsorbentes que sean eficientes y de bajo costo. El quitosano es un biopolímero natural y biodegradable de bajo costo que puede combinarse con partículas de óxidos metálicos para mejorar sus características de remoción de contaminantes. Entre los métodos de abatimiento de contaminantes acuosos, se reconoce a la adsorción como una opción eficiente y económica por su simplicidad y seguridad.

Objetivos:

- Diseñar y sintetizar un material adsorbente esférico a partir de magnetita y quitosano.
- Determinar el modelo cinético que mejor ajuste los datos experimentales a tres valores de temperaturas diferentes. Hallar el valor de Energía de activación del sistema.
- Obtener isotermas de adsorción a tres valores de temperatura diferentes. Hallar los parámetros termodinámicos del sistema.

Materiales y métodos:

Preparación de las esferas: Se prepara una solución de quitosano en medio ácido acético a la cual se le añade magnetita recién sintetizada. Se gotea dicho preparado sobre una solución de NaOH 0,1M. Las esferas magnéticas se aíslan y se lavan con agua destilada.

Determinación de la concentración de la solución de As(V): Las determinaciones cuantitativas de arsénico se llevaron a cabo, mediante el método del azul de molibdeno. Para aumentar la sensibilidad del método se emplean celdas espectrofotométricas de 10 cm de paso óptico. Se realizaron mediciones de absorbancia en forma de espectros en un rango determinado de longitudes de onda (550 nm - 950 nm) y de los espectros se obtuvo un máximo de absorción a 890 nm. El valor de ϵ fue de $22315 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y el límite de detección obtenido fue de $5,27 \times 10^{-8} \text{ M}$, valor correspondiente a 0,0039 mg/L de As.

Estudios cinéticos del proceso de remoción de As(V): Se estudió el comportamiento del sistema a lo largo del tiempo para luego ajustar los valores de capacidad de remoción en función del tiempo.

El modelo cinético de pseudo-primer orden está dado por la ecuación

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 t})$$

donde $k_1(\text{min}^{-1})$ es la constante de pseudo-primer orden, q_e (mg g^{-1}) se corresponde a la masa de cromo en mg adsorbido por gramo de sorbente en el equilibrio y q_t (mg g^{-1}) es la masa de cromo en mg adsorbida al tiempo t .

El modelo de pseudo-segundo orden está expresado por la ecuación

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 * q_e * t)$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden.

La cinética de sorción de As(V) se estudió en lote a 23 °C, 30°C y 40°C, trabajando con una masa de sorbente de 0,86 g a pH = 5,0. El volumen de lote fue de 50,0 mL.

Estudios termodinámicos del proceso de adsorción: Se estudiaron las isotermas de adsorción aplicándose tres modelos: Langmuir, Freundlich, Sips y Dubinin-Radushkevich (D-R).

Los estudios termodinámicos se estudiaron en lote a 23 °C, 30°C y 40°C, trabajando con una masa de sorbente de 0,86 g a pH = 5,0. El volumen de lote fue de 50,0 mL.

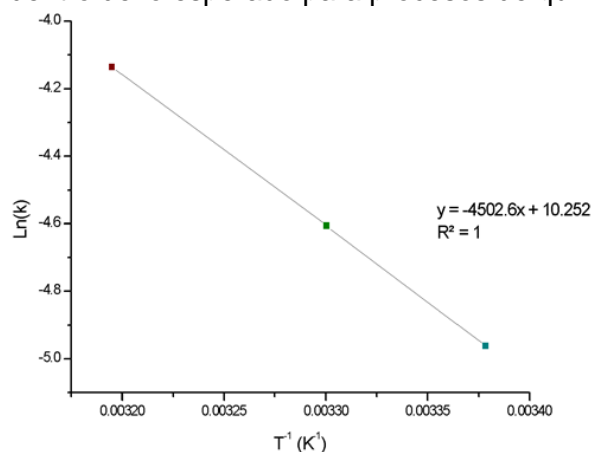
Resultados:

Se logran sintetizar esferas estables de magnetita soportada en quitosano y se utilizan para estudios cinéticos y termodinámicos en lote.

El ajuste no lineal de los datos cinéticos dio como resultado que el modelo cinético más adecuado para representar el mecanismo es el modelo de pseudo primer orden (con valores de r^2 superiores a 0,98).

Primer orden			
T (°C)	q_e (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2
23	$0,08 \pm 0,01$	$0,007 \pm 0,002$	0,9866
30	$0,05 \pm 0,005$	$0,012 \pm 0,002$	0,9921
40	$0,05 \pm 0,05$	$0,016 \pm 0,004$	0,9825

El valor de la energía de activación obtenido, a partir de la pendiente del gráfico de linealización de la ecuación de Arrhenius fue de 37,4 kJ/mol. El mismo se encuentra dentro de lo esperado para procesos de quimisorción.



El ajuste de los datos experimentales a temperatura ambiente para los estudios termodinámicos arrojó el siguiente resultado:

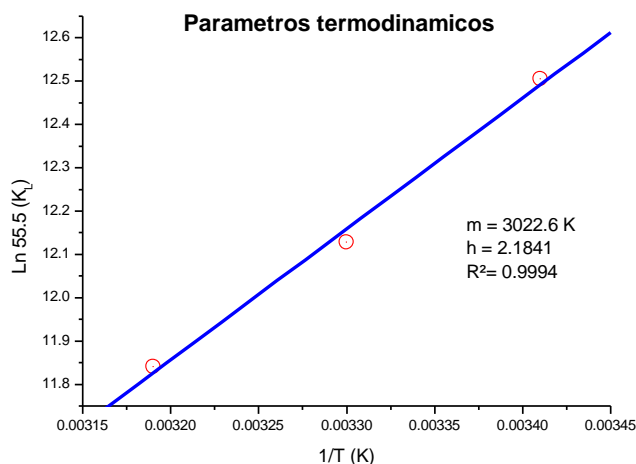
T 23 °C

Langmuir

q_m (mg g^{-1})	$11,2 \pm 0,1$
K_L (L mg^{-1})	$0,035 \pm 0,003$
R^2	0,9956
Freundlich	
K_F	$0,10 \pm 0,6$
$1/n$	$0,48 \pm 0,04$
R^2	0,9629
Sips	
q_m	$11,1 \pm 0,1$
b	$0,034 \pm 0,005$
N	$1,02 \pm 0,09$
R^2	0,9956
D-R	
q_m (mg g^{-1})	$37,9 \pm 0,7$
β ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) $\times 10^9$	$4,7 \pm 0,4$
E (kJ mol^{-1})	$10,3 \pm 0,1$
R^2	0,9780

El mejor ajuste se obtuvo con el modelo de Sips. A partir de los valores de E obtenidos se puede concluir que el proceso de adsorción ocurre a través de un mecanismo de quimisorción.

Una vez obtenidos los valores de K_L a las tres temperaturas estudiadas se realizó un gráfico de Van 't Hoff a partir del cual se pudo determinar los valores de los parámetros termodinámicos. El valor hallado de ΔH^0 fue de $-25,15 \text{ kJ/mol}$ y el valor hallado de ΔS^0 fue de $+18,17 \text{ J/Kmol}$.



Conclusiones:

- Los datos cinéticos fueron mejor ajustados por el modelo cinético de pseudo primer orden. El valor obtenido de Energía de activación fue de $37,4 \text{ kJ/mol}$.
- El mejor ajuste de las isotermas se obtuvo con el modelo de Sips. El valor hallado de q_{max} fue de $11,2 \text{ mg/g}$ a temperatura ambiente.
- Los parámetros termodinámicos del proceso indican que el mismo es espontáneo, exotérmico y ocurre con un aumento de entropía en el mismo.

Referencias:



[1] S. Basha, Z. Murthy. *Process Biochem.*, 42 (2007) 1521-1529.

[2] B. K. Biswas, K. Inoue, K. N. Ghimire, S. Ohta, H. Harada, K. Ohto. *J. Colloid. Interface Sci.* 312 (2007) 214- 23.

OPTIMIZACIÓN Y ESTUDIOS CINÉTICOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE SOBRE ESFERAS DE QUITOSANO, PECTINA Y MAGNETITA.

Mariano Andrés Zurita; Silvia García; Sebastián Bellú.

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

Sección: Química Ambiental, Seguridad e Higiene.

Introducción:

El cromo es un metal pesado tóxico que puede encontrarse en descargas sobre el medio ambiente de efluentes industriales de curtiembres, galvanizado, pinturas e industrias textiles. Los aniones de Cr(VI) son altamente tóxicos y mutagénicos, por lo tanto, su remoción de medios acuosos contaminados es de gran importancia [1].

Entre los métodos de abatimiento de contaminantes acuosos, se reconoce a la adsorción como una opción eficiente y económica por su simplicidad y seguridad. Estudios recientes han utilizado agentes reductores para remover Cr(VI), tales como Fe⁰, magnetita y ácido ascórbico, debido a mecanismos de reducción propuestos para la remoción. Su aprovechamiento en suspensión como nanopartícula es condicionado por su naturaleza inestable y su dificultosa manipulación.

Las partículas de magnetita pueden estabilizarse con un recubrimiento de biopolímeros que aumenten su estabilidad y faciliten su manipulación, tales como quitosano y pectina.

Se ha demostrado que la optimización multivariada a través de estrategias de diseño experimental presenta numerosas ventajas por sobre los métodos convencionales. El diseño racional de experimentos que se empleará en este trabajo consta de una fase de cribado y una de optimización [2].

Objetivos:

- Diseñar y sintetizar un material adsorbente esférico a partir de magnetita, quitosano y pectina.
- Determinar los factores significativos que afectan el proceso de adsorción de oxoaniones de Cr(VI) con herramientas de diseño experimental.
- Ajustar un modelo cinético apropiado que describa el comportamiento del sistema.
- Establecer el valor de la energía de activación del proceso.

Materiales y métodos:

Preparación de las esferas: Se prepara una solución de quitosano en medio ácido acético a la cual se le añade sales de Fe(II) y Fe(III). Se gotea dicho preparado sobre una suspensión básica de pectina en agitación. Las esferas magnéticas se aíslan y se deshidratan.

Preparación y determinación de la concentración de la solución de dicromato: Se pesa la cantidad necesaria de dicromato de potasio en agua destilada y se confecciona una curva de calibración con el método colorimétrico estandarizado de la 1,5-difenilcarbazida.

Diseño experimental y optimización: En una primera instancia de cribado se analiza la significancia de los factores en estudio. Se emplea un diseño Plackett-Burmann para abordar los factores pH, masa de adsorbente, tiempo de contacto y presencia de

magnetita. En una etapa posterior se continúa el estudio con una fase de optimización analizando los factores pH (se varía de 1 a 6), tiempo de contacto (de 10 a 110 minutos) y masa de adsorbente (de 19 a 221 mg). La concentración de Cr(VI) se fija en 4,8 ppm; el tiempo de contacto, en 2,5 horas; el volumen de trabajo, en 25 mL.

En un experimento típico se determinan las concentraciones inicial y final para establecer la relación porcentual de la remoción.

Luego, se eligen las condiciones óptimas de trabajo.

Estudio cinético del proceso de remoción de Cr(VI): Se estudió el comportamiento del sistema a lo largo del tiempo para luego ajustar los valores de capacidad de remoción en función del tiempo.

El modelo cinético de pseudo-primero orden está dado por la ecuación

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 t})$$

donde k_1 (min^{-1}) es la constante de pseudo-primero orden, q_e (mg g^{-1}) se corresponde a la masa de cromo en mg adsorbido por gramo de sorbente en el equilibrio y q_t (mg g^{-1}) es la masa de cromo en mg adsorbida al tiempo t .

El modelo de pseudo-segundo orden está expresado por la ecuación

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 * q_e * t)$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden.

Se trabajó a tres temperaturas por duplicado y ajustando ambos modelos presentados para cada ensayo.

Se opta por uno de los ajustes y se promedian los valores de constante de velocidad correspondientes y luego se introducen en la ecuación de Arrhenius con el fin de determinar el parámetro de energía de activación.

Resultados:

Se logran sintetizar esferas estables de magnetita soportada en biopolímeros y se utilizan para estudios en lote de acuerdo al diseño experimental creado.

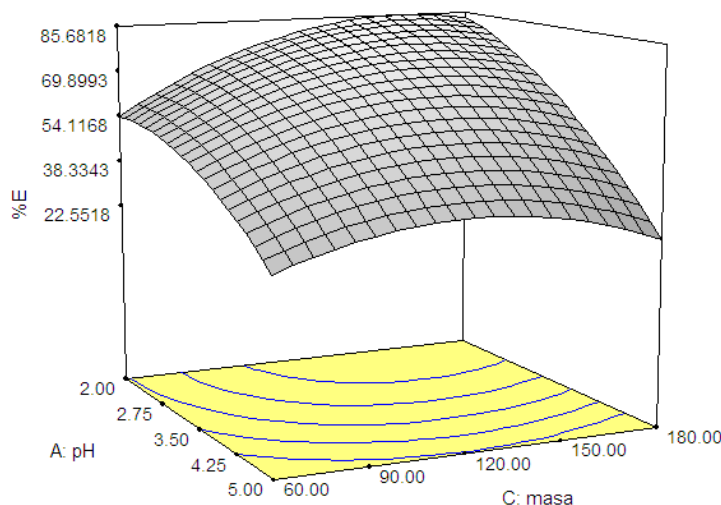
En la fase de cribado se detecta que los factores pH (A), tiempo de contacto (B) y masa de adsorbente (C) tienen significancia en la variable respuesta de remoción porcentual de Cr(VI). Todos ellos son modelados en la fase de optimización por la siguiente ecuación cuadrática, con los factores codificados:

$$\%E = 66.32 - 23.19 * A + 5.52 * B + 7.37 * C - 8.46 * A^2 - 8.59 * B^2 - 11.95 * C^2 - 5.60 * A * B - 7.53 * A * C$$

DESIGN-EXPERT Plot

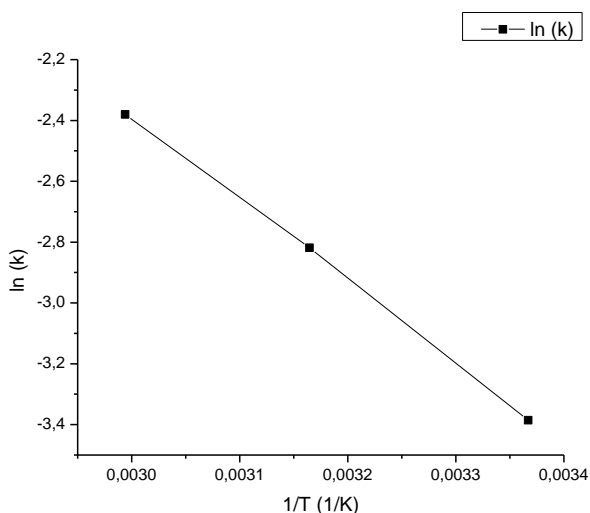
%E
X = A: pH
Y = C: masa

Actual Factor
B: tiempo = 60.00



Una vez explorado el dominio experimental se trabajó a pH = 5 atendiendo a una practicidad operacional y con la intención de no favorecer mecanismos de reducción del cromo por sobre la eliminación. Se decide así tras corroborar que, a pH ácidos, una lectura menor de Cr(VI) se corresponde a un mecanismo de reducción sin remoción del medio.

En la instancia de estudio cinético, se escoge como mejor ajuste el modelo de pseudo-segundo orden debido a un mayor coeficiente de correlación en los ajustes ($R^2 > 0,99$) y se utilizan los pertinentes valores de las constantes cinéticas en la ecuación de Arrhenius. El valor de la energía de activación obtenido, a partir de la pendiente del gráfico de linealización de la ecuación de Arrhenius, es de 22,45 kJ/mol.



Conclusiones:

El abatimiento de oxoaniones de Cr(VI), con las esferas sintetizadas en el presente trabajo, es afectado por el pH de trabajo, por el tiempo de contacto, así como la dosis de adsorbente.



Las cinéticas de remoción son mejor descritas por el modelo de pseudo segundo orden.

El valor de energía de activación se establece en 22,45 kJ/mol, lo cual implica que el proceso de adsorción está gobernado por un mecanismo de quimisorción.

Referencias:

[1] S. Basha, Z. Murthy. *Process Biochem.*, 42 (2007) 1521-1529.

[2] B. K. Biswas, K. Inoue, K. N. Ghimire, S. Ohta, H. Harada, K. Ohto. *J. Colloid. Interface Sci.* 312 (2007) 214- 23.

SECCION: (10) Química Ambiental, Seguridad e Higiene

ESTUDIO DE LA CALIDAD DEL AGUA DE UNA LAGUNA PERIURBANA, CASO DE ESTUDIO: LAGUNA LOS PATOS, ENSENADA PCIA. BUENOS ARES

María Lucila Elordi^{*1,3}, Oswaldo Aranda¹, Lucrecia Orofino¹, Marcela Dámbrosio, Leonardo Cano⁴, Bárbara Buffone Schab¹, Jorge Esteban Colman Lerner²

¹ Programa Ambiental de Extensión Universitaria (PAEU), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, Buenos Aires, Argentina.

² Centro de Investigaciones y desarrollo en ciencias aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas – CONICET, CIC-PBA, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115 N° 257, Buenos Aires, Argentina

³ Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (CIM), Facultad de Ciencias Exactas – CONICET, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115 N° 257, Buenos Aires, Argentina

⁴ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales - CCT - CONICET - Av. Juan B. Justo 4302 - Mar del Plata, Buenos Aires - Argentina.

*lucilaelordi@quimica.unlp.edu.ar

Resumen:

La contaminación de los recursos hídricos resulta uno de los problemas más importantes de los países en desarrollo, por la diversidad, desconocimiento de las fuentes de contaminación y por la carencia de medios de las instituciones públicas para estudiarla y remediarla. La compleja interrelación entre factores naturales y antropogénicos han generado graves desequilibrios socio-políticos y ambientales, incrementando los procesos de desigualdad potenciados por una globalización regresiva con serias repercusiones en los hábitats naturales y efectos severos sobre la población (Held y McGrew, 2007; Brauch *et al.*, 2008).

Mientras crece la urbanización, la industrialización y el desarrollo de actividades agrícolas que interactúan con los procesos naturales del ciclo hidrológico de manera cualitativa y cuantitativa, los desechos generados por estas actividades empeoran de manera notable la calidad de los recursos hídricos.

Considerando lo antes mencionado, y con la finalidad de conocer, conservar y fortalecer un ambiente potencialmente vulnerable en nuestra zona, se seleccionó como área de estudio de la calidad físicoquímica y bacteriológica de sus aguas, la laguna Los Patos en el partido de Ensenada, Bs. As. La misma posee un gran potencial para convertirse en una zona de recreación para la ciudad de La Plata y alrededores, además de promover la conservación y la educación ambiental.

La Laguna de Los Patos nace como una cantera con un área aproximada de 150 Km² y presenta un entorno propio de laguna, con vegetación costera e islotes de juncos. A pesar de su origen artificial, la laguna se incorporó al paisaje natural de Ensenada, como una zona de separación funcional que históricamente ha sido utilizada para la recreación, la pesca y la observación de aves.

Se trata de un cuerpo de agua constantemente amenazado por la actividad humana debido a su cercanía a un relleno sanitario, a una planta termoeléctrica y a una empresa metalúrgica de gran porte.

De acuerdo a los valores registrados al calcular la relación DBO₅/DQO, siendo en su mayoría menor a 0,2, se sugiere que la laguna presenta un predominio de contaminación orgánica de naturaleza no biodegradable, probablemente debida a los desechos provenientes del relleno sanitario cercano. Según los niveles de coliformes



fecales hallados, los cuales superan el valor límite admisible impuesto por ACUMAR para el uso del cuerpo de agua con fines recreativos de contacto directo de 200 NMP/100 mL, se podría inferir que se debe a la conexión que tiene la laguna con el arroyo del Gato, el cual recibe gran parte de los efluentes cloacales de la ciudad de La Plata y alrededores, sumado al aporte que realizan las aves que se posan sobre las aguas de la laguna, y éstas sean las causantes de la presencia de bacterias indicadoras de contaminación fecal.

Si bien la concentración de oxígeno disuelto en diferentes períodos, resultó inferior a los niveles guía establecidos para la protección de la vida acuática ($5 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), el porcentaje de saturación del mismo refleja la existencia de condiciones propicias para el desarrollo de la vida acuática. Esto se condice con la presencia de diferentes organismos acuáticos (peces, aves, anfibios, macrofitas, entre otros) observada en el área de estudio.

Referencias:

Held D. and Mc Grew A. (2007): «Globalization Theory: approaches and controversies». Polity Press, Cambridge.

Brauch HG.; Oswald SU.; Grin J.; Mesjasz C.; Dunay P.; Behera CHN.;

Chourou B.; Liotta PH. and Kameri MP. (2008). «Globalization and Environmental Challenges: Reconceptualising Security in the 21st Century». Hexagon Series on Human and Environmental Security and Peace, Vol. 3, Springer-Verlag, Berlin, Alemania.

Sección del congreso a presentar: *Química Ambiental, Seguridad e Higiene*

NITRIFICACIÓN HETERÓTROFA EN REACTOR BIOLÓGICO SECUENCIAL GRANULAR AERÓBICO UTILIZANDO UN EFLUENTE SINTÉTICO LÁCTEO

Bucci. P¹, Coppotelli. B¹, Starevich.V¹, Morelli. I², Caravelli. A¹, Zaritzky. N^{1,3}

1. CIDCA, CONICET, CIC, Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas.
2. CIC-PBA, La Plata, Argentina.
3. Facultad de Ingeniería, Univ. Nacional de la Plata
buccipaula@hotmail.com

Resumen:

La descarga de efluentes con elevadas concentraciones de nitrógeno afecta la calidad ecológica de ambientes acuáticos. Los procesos convencionales de remoción de nitrógeno requieren el crecimiento de microorganismos nitrificantes autótrofos, los cuales son sensibles a las cargas elevadas de materia orgánica y amonio. Los nitrificantes heterótrofos presentan mayor resistencia a la toxicidad. Este estudio consistió en analizar la performance de dos reactores biológicos secuenciales (SBR) con gránulos híbridos aerobios para el tratamiento de efluentes lácteos sintéticos. Se obtuvieron remociones del 100% de la materia orgánica. Se demostró mediante el estudio de la composición bacteriana de los gránulos, que puede ocurrir una oxidación significativa del nitrógeno amoniacal mediante nitrificación heterotrófica para este tipo de efluentes. La adición de micronutrientes mejoró el proceso de nitrificación.

Introducción

El nitrógeno es un contaminante importante en los cuerpos de agua (Gao et al., 2014). El exceso del mismo puede causar eutrofización de los ambientes acuáticos y una seria amenaza para la producción humana (Ahn, 2006; Shi et al., 2013), por lo que la reducción de los niveles de nitrógeno de las descargas de efluentes es realmente necesario. Los métodos biológicos para la eliminación de nitrógeno presentan fácil implementación, alta eficiencia y bajo costo. Los métodos biológicos tradicionales incluyen la nitrificación por bacterias autótrofas en condiciones aeróbicas y la desnitrificación por bacterias heterótrofas en condiciones anaeróbicas.

Sin embargo, este proceso requiere generalmente tanques aeróbicos y anaeróbicos separados y el control estricto de las condiciones requeridas por autótrofos sensibles a altas cargas de amonio y materia orgánica (Zhang et al., 2015). Para superar estos problemas, se han encontrado en los últimos años, bacterias capaces de nitrificación heterotrófica para su uso en sistemas biológicos de eliminación de nitrógeno. Estas bacterias muestran una tasa de crecimiento mucho mayor que las autótrofas, lo que permite reducir requerimientos de espacio y tiempo de operación resultando en una alternativa potencial más rentable y manejable que el sistema biológico tradicional.

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el efecto de la relación DQO:N y presencia de micronutrientes sobre la capacidad de remoción de carbono orgánico y nitrógeno

de un efluente sintético de origen lácteo utilizando reactores batch secuenciales (SBRs, sequencing batch reactors) con biomasa granular aeróbica.

Materiales y métodos:

Se utilizaron dos biorreactores (SBR₁ y SBR₂) a escala de laboratorio con una relación de altura/diámetro de 2,7. Se trabajó con un agua residual sintética modelo de la industria láctea. Se empleó un pH óptimo (7,5) para el crecimiento de nitrificantes autótrofos, un caudal de aire y una carga inicial de nitrógeno inorgánico sugeridos en literatura. El SBR₁ se operó con una relación DQO:N:P de 100:12:10 y adición de micronutrientes, mientras que el SBR₂ presentó una relación 100:22:10 sin la adición de los mismos. El tiempo de operación fue de 260 días para el SBR₁, y de 134 días para el SBR₂.

Las determinaciones de DQO y las diferentes formas de nitrógeno inorgánico (NH₄⁺-N, NO₃⁻-N y NO₂⁻-N) fueron realizadas mediante kits comerciales (HACH). El DQO de las muestras filtradas (0,45 µm) correspondió al sustrato orgánico (DQO_s).

La concentración de biomasa presente en los SBRs fue determinada como sólidos totales (ST) y la distribución de tamaños de la misma se determinó utilizando un equipo Mastersizer E 20003.14. Se estudió el índice de sedimentabilidad volumétrica (ISV) y se calcularon las velocidades volumétricas y específicas correspondientes a la remoción de NH₄⁺-N y DQO_s.

Se llevó a cabo un análisis genómico con el fin de determinar los géneros bacterianos presentes en cada SBR a partir de la extracción de DNA y su posterior secuenciación realizada en Molecular Research Laboratory (MR DNA; Shallowater, TX).

Resultados:

La concentración de biomasa alcanzada fue de 3 g ST.L⁻¹ (SBR₁) y de 1,5 g ST.L⁻¹ (SBR₂). El tamaño promedio de los gránulos aeróbicos fue de 0,25 mm para ambos biorreactores y el ISV estuvo siempre por debajo de 90 mL g ST⁻¹ durante el período de operación, indicando una excelente sedimentabilidad de los gránulos.

Respecto al DQOs, se obtuvieron remociones del 100% para ambos sistemas. La remoción de NH₄⁺-N fue del 74% para el SBR₁ y 70% para el SBR₂.

La nitrificación observada en ambos reactores fue atribuida a actividad heterotrófica que podría ser realizada por los géneros más abundantes: *Luteimonas*, *Hydrogenophaga*, *Niabella*, *Emticicia* y *Terrimonas* en el SBR₁ y *Lysobacter*, *Simplicispira* y *Spirosoma* en el SBR₂.

Conclusiones:

La adición de micronutrientes y la reducción de la carga orgánica constituyen dos estrategias que favorecen el desarrollo de la actividad nitrificante en SBR aeróbicos alimentados con efluentes ricos en carbono orgánico y nitrógeno. La adición de micronutrientes resultó más recomendada para el caso de efluentes lácteos caracterizados por sus elevadas cargas orgánicas, lo cual permite una mayor remoción de nitrógeno amoniacal por parte de los microorganismos heterótrofos, evitando así su alta toxicidad en cuerpos acuáticos receptores. Los resultados demostraron que es posible una oxidación del nitrógeno amoniacal por nitrificantes heterótrofos en efluentes de origen lácteo.



Referencias:

-Gao, M., Qiu, J., Li, C., Wang, L., Li, H., Gao, C., 2014. Modeling nitrogen loading from a watershed consisting of cropland and livestock farms in China using Manure-DNDC. *Agric. Ecosyst. Environ.* 185, 88–98.

-Ahn, Y.-H., 2006. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review. *Process Biochem.* 41 (8), 1709-1721.

-Shi, Z., Zhang, Y., Zhou, J., Chen, M., Wang, X., 2013. Biological removal of nitrate and ammonium under aerobic atmosphere by *Paracoccus versutus* LYM. *Bioresour. Technol.* 148, 144–148.

-Zhang, S.M., Sha, C.Q., Jiang, W., Li, W.G., Zhang, D.Y., Li, J., Meng, L.Q., Piao, Y.J., 2015. Ammonium removal at low temperature by a newly isolated heterotrophic nitrifying and aerobic denitrifying bacterium *Pseudomonas fluorescens* wsw- 1001. *Environ. Technol.* 36 (19), 2488–2494.

FOTODEGRADACIÓN DE GASOIL EN AGUA DE MAR

Adriana L. Mangani, Rosmari M. López, Fabio Balverdi de Abreu, Nelson S. Campos, María I. Gutiérrez.

Departamento de Química. Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud. Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco. Comodoro Rivadavia. amangani@unpata.edu.ar

El gasoil es el combustible empleado habitualmente por las embarcaciones que operan en la zona costera patagónica y puede ser incorporado al mar por descargas accidentales o intencionales de residuos de sentina o por accidentes de los buques pesqueros o de transporte de combustible, afectando negativamente a los ecosistemas marinos.

El objetivo de este trabajo es evaluar la fotodegradación de un gasoil comercial en agua de mar.

Se empleó un gasoil comercial grado 2 (UltraDiesel). La distribución de hidrocarburos presentes en el gasoil se determinó por cromatografía gaseosa (GC-FID), mediante un procedimiento basado en la norma ASTM D5307 (1).

Se prepararon muestras en una proporción 1:10 de gasoil en agua de mar, filtrada previamente al vacío con una membrana de porosidad 0,45 μm (Millipore), y se agitaron durante un día.

Se separó la fracción de hidrocarburos disueltos y dispersos en agua de mar de cada muestra la cual fue expuesta a radiación UV-A (360 nm) a distintos intervalos de tiempo hasta un total de 10 horas. Se emplearon dos sistemas de irradiación continuamente agitados de fabricación propia con distinta disposición geométrica de la fuente de radiación. En paralelo se almacenaron muestras en la oscuridad.

Una vez finalizada la fotólisis todas las muestras fueron extraídas con n-hexano y se analizaron utilizando espectroscopia de emisión de fluorescencia normal (longitud de onda de excitación 260 nm) y total (EEMs, excitación en el rango de longitudes de onda 280-500 nm y de emisión entre 300-600 nm).

Para cuantificar se realizaron curvas de calibración empleando muestras de gasoil disuelto en n-hexano en un rango de concentraciones de 1,2 a 14,5 ppm y se efectuó un análisis de factores paralelos (PARAFAC) mediante la interfase gráfica del paquete MVC2 (2).

Dependiendo del sistema de irradiación empleado, después de 10 horas se observó una disminución de entre un 30 y un 90 % del contenido de gasoil, lo cual demuestra su fotodegradación en agua de mar en las condiciones de laboratorio empleadas en este trabajo.

Los resultados obtenidos sugieren que la acción combinada de la radiación UV-A con el oleaje constituiría una importante contribución a la eliminación de vertidos de gasoil en el océano.

Referencias

- 1- ASTM D5307-97, Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography, ASTM International, 2007.
- 2- Escandar, G. M., Goicoechea, H. C., Muñoz de la Peña, A., Olivieri, A. C. *Anal. Chim. Acta*, 2014, 806, 8-26.

“Valoración Quimiométrica de la calidad ambiental del agua y evaluación de la acidificación del Manglar de Cojimíes-Ecuador”

Villareal de la T. D¹⁻², *Cañarte Pin. J*¹, *Carrillo Freire D*¹, *Bravo Delgado. L*¹, *Pincay Samaniego. I*

1Universidad Eloy Alfaro de Manabí Facultad Ciencias del Mar - Manta Ecuador.

2Grupo Aquatox

Autor corresponsal: davidvillareal@hotmail.cl

Resumen

El manglar es un ecosistema valioso por su biodiversidad. Los impactos ambientales que generan agentes de disturbio antropogénicos destruyen el ecosistema. Se tomaron 26 muestras con 14 variables ambientales (**n=246** determinaciones), para tener un diagnóstico acertado referente al deterioro de estos espejos acuáticos, los resultados demostraron que los valores de pH se mantuvieron dentro de rangos permisibles (6 a 9,5); en amonio la muestra 12 tuvo el valor más alto de 0,29 mg/l; para dureza total las muestras 19 y 20 tuvieron un máximo de 5.000 mg/l superando el valor permisible de las normas TULAS de 250 mg/l; en los cloruros la muestra 2 presentó el valor más alto con 21226,5 mg/l superando el valor de 20000 mg/l. Los cloruros fue la variable que más superó el intervalo de las normativas TULAS. En conclusión durante la fecha de éste ensayo se convalidaron datos fidedignos para interpretar el nivel de afección mínimo respecto a acidificación al Ecosistema

Palabras claves: Parámetros , manglar, ecosistema, variables ambientales, acidificación

Introducción.

La acidificación oceánica supone una alteración de vida de los ecosistemas marinos. La incidencia del cambio global en los procesos físicos, químicos y biogeoquímicos de los océanos y costas ha modificado la biodiversidad marina .Este fenómeno planetario se ha evidenciado en los océanos por aumento de temperatura del agua, la acidificación y aumento del nivel del mar. (Rojas-Higuera & Pabón-Caicedo, 2015). La acidificación del océano afecta igualmente los ecosistemas de manglares, la reducción del pH incide en la solubilidad química, la disponibilidad de nutrientes, descomposición de materia orgánica, mineralización diagenética de la materia orgánica, y ocasiona alteraciones en la cadena trófica de los estuarios asociados a este ecosistema. (Rojas-Higuera & Pabón-Caicedo, 2015).

El objetivo principal fue cuantificar mediante parámetros físicoquímicos el grado de contaminación y acidificación del Estuario de Cojimíes.

Materiales y métodos.

Área de estudio

Ensayo realizado en el manglar Cojimíes cantón Pedernales Manabí, posición geográfica Lat. 00°22.1' N. y Long.080°02.2' W. La toma de muestras se realizó los meses de Noviembre 2018 a Enero 2019, considerando marea alta (pleamar).

Procedimiento para toma muestras

26 muestras de agua (analitos) en 5 áreas, en cada estación se tomaron muestras con réplicas con variación espacio-temporal para mayor confiabilidad en los resultados.

Tabla 1. Coordenadas

Estaciones	Coordenadas	
Estación 1	Lat.: 0,36464	Long.: -80,03074
Estación 2	Lat.: 0,35107	Long.: -80,01274
Estación 3	Lat.: 0,23248	Long.: -79,99586
Estación 4	Lat.: 0,29181	Long.: -79,98787
Estación 5	Lat.: 0,38004	Long.: -80,04362

Recolección y preparación de muestras .

Se tomaron 26 muestras *in situ* en distintas fechas con 14 variables, para predecir el grado de contaminación y acidificación del manglar. Los análisis se realizaron en laboratorios CESECCA (Centro de Servicio Control de la Calidad) Universidad Laica “Eloy Alfaro” de Manabí.

Métodos de análisis

“Standart Methods for the examination of water and Whasterwater, 22av. Edition. 2018.” 6 muestras adicionales fueron llevadas al laboratorio “ Químico Marcos” para cuantificar presencia de hidrocarburos y tensoactivos a través del método de PEE-GQM-FQ-21 para tensoactivos y PEE-GQM-FQ-07 para hidrocarburos.

Tipo de investigación

Análítica y experimental involucró recolección y procesamiento de muestras, reproducibilidad de datos, tabulación, análisis estadísticos, pruebas químicas e interpretación de resultados.

Resultados

Tabla 2.

Parámetros físico químicos	Unidades	Promedio
Amonio	mg/lit	0,17
Fosfato*	mg/lit	0,14
Hierro*	mg/lit	0,19
Hidrocarburos Totales de petróleo	mg/lit	0,04
Tenso activos- Detergentes	mg/lit	0,02
Dureza total*	g/lit	0,22
DQO*	g/lit	0,10
DBO5*	g/lit	0,05
Alcalinidad*	g/lit	0,04
Salinidad *	g/lit	0,03
Solidos suspendidos totales	mg/lit	0,02
pH	uph	8,03
Cloruros*	g/lit	5,60

Gráfico 1. Valores de concentración

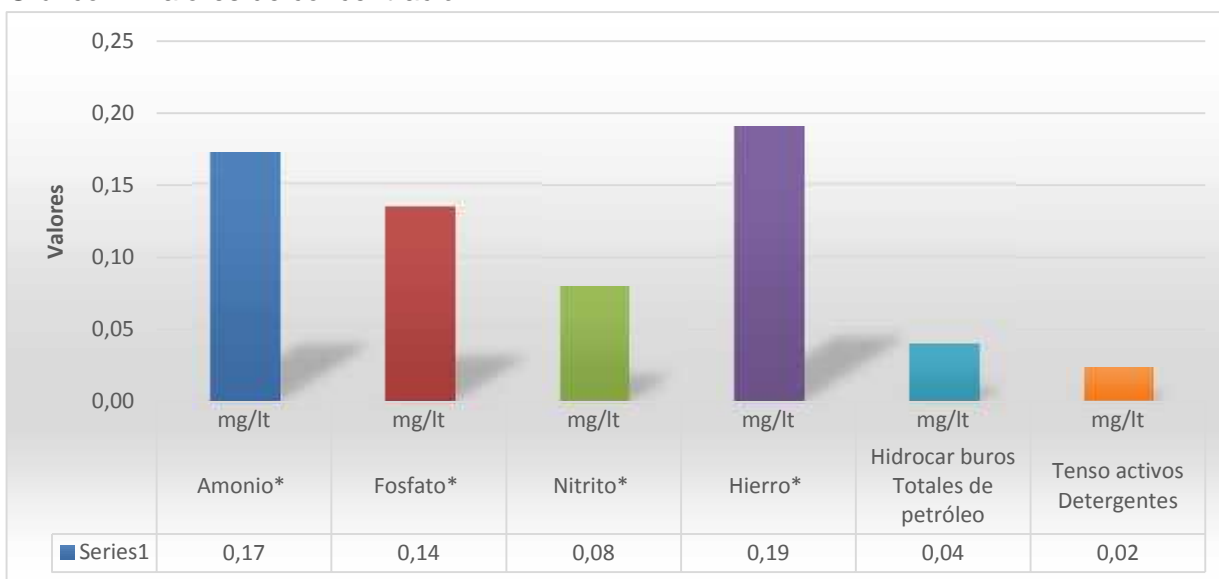


Gráfico 2. Parámetros condensados físicoquímicos

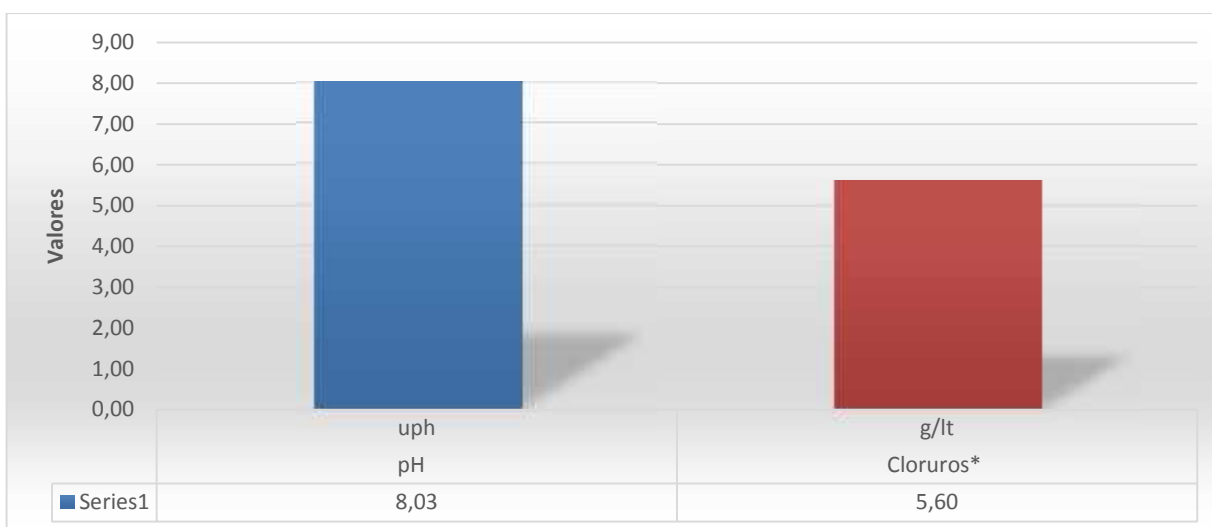
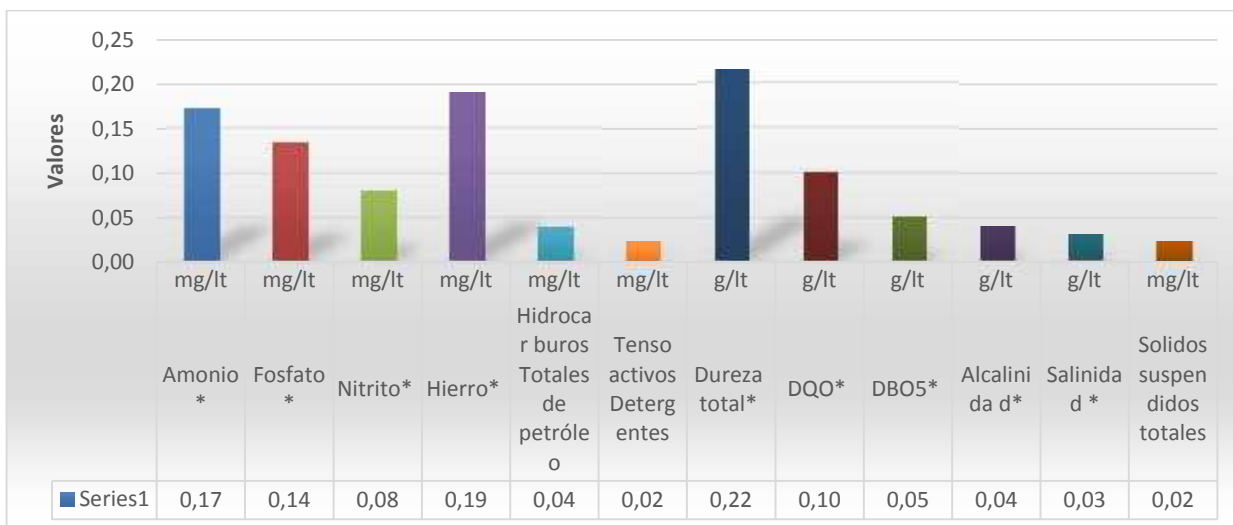
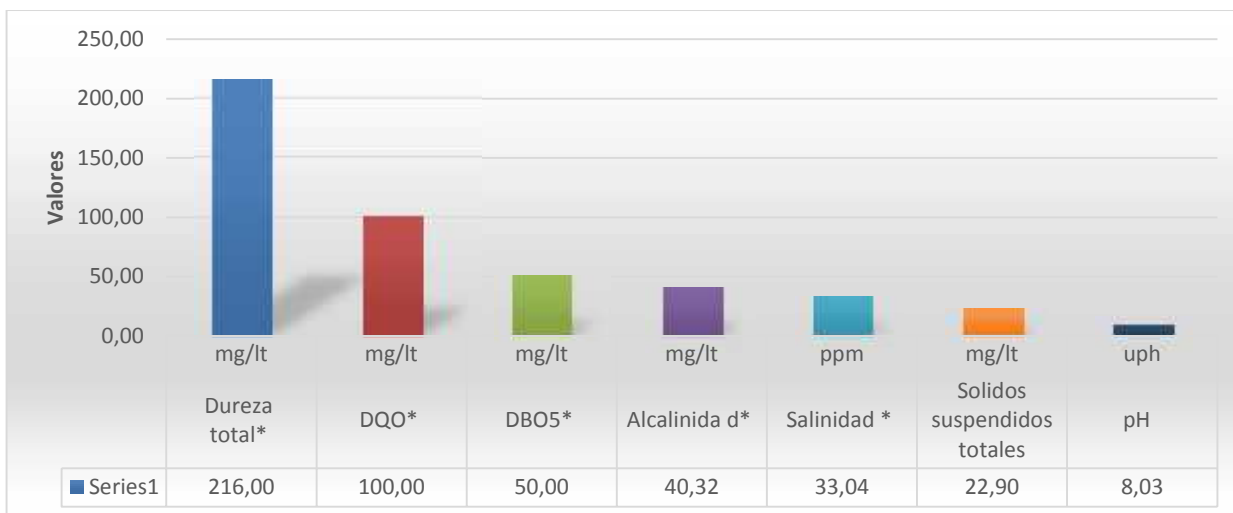


Tabla 3. Normativas reglamentarias (TULAS, INEN, OMS, Ministerio del medio ambiente) para aguas estuarinas (INEN, 2012).

Parámetros	TULAS-Texto de unificado legislación	de INEN- Servicio ecuatoriano de normalización	OMS- Organización mundial de la salud	Ministerio del Medio Ambiente
Fisicoquímicos	Límites permisibles	Límites permisibles	Límites permisibles	Límites permisibles
pH	6.5 – 9.5	6.0 – 8.0	6.0 – 9.0	6.0 – 8.0
Amonio*	*	*	*	*
DQO*	250 – 600	500.00	*	250.00
DBO5*	30	100	100	100
Dureza total*	250	250	150 – 300	250
Fosfato*	*	15.00	0.5	10.00
Nitrito*	10.00	10.00	10.00	10.00
Cloruros*	20000	250	250	250
Alcalinidad*	*	380	200	380
Hierro*	*	*	*	*
Salinidad*	*	*	*	*
Sólidos Suspendidos				
Totales*	3500.00	1600.00	*	1600.00
Hidrocarburos Totales de Petróleo	0.5	0.5	*	0.5
Tensoactivos- Detergentes	0.5	0.5	0.5	0.5

Interpretación de Parámetros

pH.

Los 20 muestreos resultaron estables manteniéndose rangos de 7 a 8 resultados de pH 6,5 a 9,5 unidades de pH .

(NH₄)⁺¹

Se tomaron 20 muestreos se evidenció un pico considerable en muestreo 12, 20 y 5 en los muestreos 11, 16, 17, 18 y 19 de menor magnitud evidenciando inestabilidad en el medio.

DQO.

Los 20 muestreos estables dentro del límite establecido 250-600 mg/l, sin fluctuaciones que afecten los recursos del agua.



DBO5

En 20 muestreos para DBO5 se evidenció datos de <50 mg/lit, resultados de 30 mg/lit medio alterado por efluentes domésticos e industriales.

DT

Los 20 muestreos reflejan resultados ascendentes (mala conductividad de calor genera complicaciones para la ictiofauna.)

(PO₄)⁻³¹

En 20 muestras oscilan fluctuaciones muestra 12 elevada 0,73 mg/lit, posibles impactos por motores

NO₂

Los 20 muestreos debajo del límite elevación en el muestreo 12 de 0,17 rango bajo.

(Cl)⁻¹

En 20 muestreos el resultado 12 pico más bajo , seguido por muestreo 11, 13, 14, 15, 16, 17, 20 son intervalos bajos.

Alcalinidad

Los 20 muestreos son fluctuantes, denotan estabilidad, el medio debe mantenerse en rango estable para controlar el pH.

Hierro

Para 20 muestreos, la presencia de hierro fue notoria en el muestreo 12 teniendo un pico muy elevado superando a los demás siendo casi 4 veces más alto su valor, mala calidad organoléptica del agua.

Salinidad.

En 20 muestreos salinidad normal preocupante con relación a la ictiofauna repercusión en mortalidad de especies no eurihalinas.

SST

Las 20 muestras debajo de los límites, muestra 12 evidencia incremento leve, indicios de polución humana.

Hidrocarburos Totales de Petróleo

En 3 muestreos existen condiciones estables debajo de los límites pese contar con la presencia de una terminal petrolera reciente.

Tensoactivos - Detergentes

Estos 3 muestreos no afectaron los espejos de agua, variable con niveles bajos.

Discusión

Para interpretar acidificación y calidad de agua del Manglar se realizaron análisis de factores ambientales los cuales fueron comparados con valores permisibles normativas TULAS.

Los resultados obtenidos en este ensayo se compararon con estudios similares como el ensayo de EcoCostas - Manejo Costero Integrado (2007) confirmando la hipótesis.

Conclusiones

Las aguas superficiales del Estuario Cojimíes presentaron niveles significativos mínimos de acidificación y contaminación cercanos a piscinas camaroneras que utilizan (NaClO) y (NaHSO₃) además desechos orgánicos como detergentes, debido a que parámetros como pH, DQO, DBO₅, fosfatos, nitritos, alcalinidad, hierro, salinidad, sólidos suspendidos totales, hidrocarburos totales y tensoactivos se encontraron dentro de intervalos permisibles regidos por normativas TULAS; a excepción de amonio, dureza total y cloruros, los cuales superaron la normativa. La creación de una terminal petrolera a orillas del manglar es un impacto negativo que provocaría filtraciones de hidrocarburos, además los asentamientos poblacionales sin normas sanitarias causan riesgos en el equilibrio de especies ictiológicas, es prioritario preservar la soberanía alimentaria de la pesca.

Bibliografía

EcoCostas - Manejo Costero Integrado. (2007). Caracterización de la Calidad de Agua del

*Estuario de Cojimíes, entre las Provincias de Esmeraldas y Manabí, Ecuador.
Guayaquil, Ecuador*

FERNANDA ARACELY TOASA LLUMIGUSÍN. (2012). VALIDACION DE LOS
METODOS DE ENSAYO PARA FENOLES, TENSOACTIVOS

SUSPENDIDOS Y TOTAL DE SOLIDOS DISUELTOS. UNIVERSIDAD
CENTRAL DEL ECUADOR, Quito, Ecuador. Retrieved from
<http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/894/1/T-UCE-0017-19.pdf>.

Norma Técnica Ecuatorina INEN, 2002. (2012). Agua. Calidad del agua. Muestreo. Manejo y conservación de muestras..



Reyes, R., & Hernando Campos, (1992) MACROINVERTEBRADOS COLONIZADORES DE RAÍCES DE RHIZOPHORA MANGLE EN LA BAHÍA DE CHENGUE, CARIBE COLOMBIANO. *Boletín de Investigaciones Marina Costeras INVEMAR*

Rojas-Higuera, P. J., & Pabón-Caicedo, J. D. (2015). Sobre el calentamiento y la acidificación del océano mundial y su posible expresión en el medio marino costero colombiano. *Revista Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas Y Naturales*, 39(151), <https://doi.org/10.18257/raccefyn>.

INOCAR (2011). CAPÍTULO III: De Cabo San Francisco a Cabo San Lorenzo. Recuperado de https://www.inocar.mil.ec/docs/derrotero/derrotero_cap_III.pdf

**ANÁLISIS DE MICROELEMENTOS METÁLICOS DISPONIBLES
EN DIVERSOS SUELOS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES**

María del Pilar Moralejo

INQUISUR-CONICET; Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur,
Av. Alem 1253, B8000CPB Bahía Blanca, Argentina
pilarmor@criba.edu.ar

Sección 10: Química Ambiental, Seguridad e Higiene

Introducción

El suelo es un sistema muy específico de la biosfera ya que actúa como un amortiguador natural controlando el transporte de elementos químicos y sustancias entre la atmósfera, la hidrosfera y la biomasa. El rol más importante es su productividad, por lo tanto es fundamental el mantenimiento de las funciones ecológicas y agrícolas del suelo (Kabata-Pendías y Pendías, 2001).

La estimación de la disponibilidad de cationes metálicos en los suelos es de suma importancia, tanto para la evaluación de la capacidad potencial para actividades agrícolas como para la predicción de posibles riesgos ambientales debido a eventuales elevadas concentraciones.

Los microelementos metálicos o elementos traza Cu(II), Zn(II), Mn(II) y Fe(III), también denominados micronutrientes, son requeridos por las plantas en cantidades definidas entre límites bastante estrechos, sobre los cuales resultan tóxicos. La biodisponibilidad de estos elementos está estrechamente ligada a sus formas químicas y a las condiciones ambientales que favorecen o disminuyen su solubilización.

La presencia de agentes complejantes puede alterar la especiación natural de estos iones metálicos e influenciar su disponibilidad. Concentraciones ambientales, biodegradación y toxicología de ácidos policarboxílicos y aminopolicarboxílicos han sido ampliamente investigados (Bucheli-Witschel y Egli, 2001; Nowack, 2008). Y recientes trabajos discuten la química ambiental de los ácidos fosfónicos y de los fosfonatos (Jaworska *et al.*, 2002; Ferrah *et al.*, 2011, Schmidt *et al.*, 2014).

El objetivo de este estudio fue la cuantificación de los microelementos metálicos Cu(II), Zn(II), Mn(II) y Fe(III) en tres suelos representativos del Sudoeste Bonaerense, en presencia de ácidos aminopolicarboxílicos y de ácidos fosfónicos.

El análisis de la disolución del suelo es el modo adecuado de medir la disponibilidad de los mencionados elementos traza. Se realizaron extracciones simples, en una sola etapa, con el ácido etilendiaminotetra-acético (EDTA) y con el ácido 1,2-diaminoetanotetrakis-(metileno)fosfónico (EDTMP). El estudio se realizó variando la concentración de agente complejante dentro del rango de pH comprendido entre 5 y 9 unidades. Se utilizó Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) con llama para la determinación de los elementos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Suelos. Se tomaron muestras del horizonte superficial (Ap) de tres suelos que presentan propiedades fisicoquímicas diferentes, ubicados al sur de la provincia de Buenos Aires:

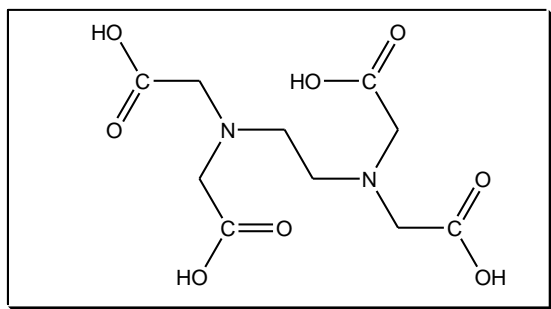
Suelo A: Cambortid Típico de la zona de Ascasubi, en el partido de Villarino (39° 23 S; 62° 37 O).

Suelo B: Haplustol Éntico, ubicado en el partido de Bahía Blanca (38° 44 S; 62° 10 O).

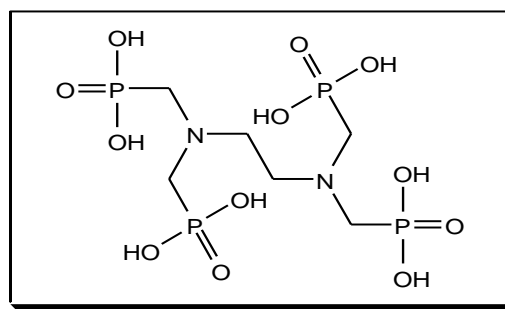
Suelo C: Argiudol Típico, de la región de Coronel Pringles (38° 00 S; 61° 15 O).

Los suelos fueron secados al aire, luego se molió con mortero y por último se tamizó hasta obtener partículas menores de 2 mm.

Agentes Complejantes. Los compuestos químicos utilizados en las extracciones fueron el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA = $C_{10}H_{16}O_8N_2$) y el ácido 1,2-diaminoetanotetrakis-(metileno)fosfónico (EDTMP = $C_6H_{20}N_2O_{12}P_4$).



EDTA



EDTMP

Las disoluciones extractantes se prepararon en un buffer de hidroximetil-aminometano (TRIS), ácido maleico e NaOH en el rango de pH comprendido entre 5,0-9,0 unidades. Para las extracciones se usó la disolución de agente complejante EDTA/EDTMP a concentración 1×10^{-3} M y 3×10^{-2} M para cada valor de pH. Las extracciones se efectuaron siguiendo una relación suelo-disolución 1:10 (5 g de suelo:50 mL de disolución extractante). Los análisis se realizaron por triplicado. Las suspensiones se agitaron durante dos horas en agitador mecánico horizontal a velocidad controlada y a temperatura ambiente, centrifugándose luego para obtener el líquido sobrenadante. Las disoluciones con el sobrenadante fueron filtradas a través de una membrana de acetato de celulosa Nuclepore de 0,22 μ m de tamaño de poro.

El contenido de Cu(II), Zn(II), Mn(II) y Fe(III) en los extractos se cuantificó posteriormente por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) con llama, usando un equipo G.B.C. 932 B computarizado.

Resultados y Discusión

El EDTA presenta seis lugares posibles para la unión con un ión metálico y se considera un ligando hexadentado. Se combina con los iones metálicos en la relación 1:1 cualquiera sea la carga del catión y los complejos formados tienen suficiente estabilidad. Se observan niveles de extracción con EDTA para los cuatro cationes en todo el rango de pH estudiado, pero la mayor movilización observada a pHs ácidos se justifica considerando la presencia de las formas protonadas del ligando. Se observa para los cuatro cationes en estudio, un nivel de extracción semejante a pHs alcalinos, tanto para el complejante fosfónico como para su agente carboxílico análogo. Esto parece estar relacionado a la formación de complejos orgánicos solubles, ya que a pHs básicos la concentración de los iones metálicos libres en disolución es muy baja, con excepción del Mn^{2+} que permanece en disolución en todo el rango de pH.

El EDTMP muestra gran afinidad por los metales. Presenta cuatro grupos fosfónicos ($-PO_3H_2$) y la introducción de dos grupos amino, lo cual incrementa las posibilidades de enlace al metal. Se observa extracción de Cu(II) en todo el rango de pH estudiado con un moderado aumento en la movilización del catión por encima de pH 7, para ambas concentraciones de EDTMP. Se presentan niveles de extracción de Zn(II) en todo el intervalo de pH, si bien en condiciones ácidas y oxidantes, el ión Zn^{2+} es uno de los más solubles y móviles cationes dentro de los denominados metales-traza.

El EDTMP moviliza al ión Mn^{2+} ampliamente y se presentan niveles de extracción de Fe(III) en todo el rango de pH, con valores mínimos alrededor de pH 7. El leve incremento observado a pHs básicos estaría relacionado con complejos Fe(III)-materia orgánica solubles.

Los niveles de extracción con EDTA para los cuatro cationes en todo el intervalo de pH confirman la mayor habilidad complejante del agente carboxílico sobre el compuesto fosfónico, ratificada por los mayores valores que presentan las constantes de estabilidad para los complejos metálicos con EDTA, respecto a las constantes de complejación que presenta el EDTMP.

Conclusiones

El empleo de la técnica de extracción química simple usando un complejante fosfónico y su análogo carboxílico permitió evaluar la biodisponibilidad de los microelementos, conocer las posibles asociaciones de las fases del suelo con los elementos-traza y analizar las tendencias complejantes en función del tipo y concentración del extractante dentro de un rango de pH presente en el sistema suelo.

La capacidad extractante del EDTA es superior al EDTMP, con perfiles de extracción semejantes.

Se observó un incremento de los niveles de extracción de todos los cationes metálicos a medida que aumentaba la concentración del agente complejante, tanto para el EDTMP como para el EDTA, siempre con predominio de nivel de extracción en el suelo C, luego el suelo B y por último el suelo A.

Referencias bibliográficas

- Bucheli-Witschel M. & T. Egli. (2001). Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. *FEMS Microbiol. Rev.*, 25:69-106.
- Ferrah, N., Abderrahim O., Amine Didi M. & D Villemin (2011). Removal of copper ions from aqueous solutions by a new sorbent: Polyethyleneiminemethylene phosphonic acid. *Desalination*, 269, 17-24.
- Jaworska, J, Van Genderen-Takken H., Hanstveit A., Van de Plassche E. & TC Feijtel. (2002). Environmental risk assessment of phosphonates used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands. *Chemosphere*, 47:655-665.
- Kabata-Pendías, A. and H. Pendías (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. 3rd Ed. CRC Press LCL. Boca Raton. Florida. USA. 413 pp.
- Nowack B. (2008). Guest Editorial: Chelating agents and the environment. *Environmental Pollution*, 153:1-2.
- Schmidt C.K., Raue B., Brauch H-J and F.Sacher. (2014). Trace-level analysis of phosphonates in environmental waters by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. DVGW Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, Germany.

XXXII CONGRESO ARGENTINO DE QUÍMICA 2019

Determinación en conjunto de nueve aniones en diferentes tipos de aguas mediante cromatografía iónica

Autores: María Silvina Villemur, Juan Pablo Figueroa, Analía Susana Leis

Laboratorio Experimental de Calidad de Aguas (LECA) - Instituto Nacional del Agua (INA). Autopista Ezeiza-Cañuelas, tramo Jorge Newbery, km. 1,620 - Ezeiza, Prov. de Buenos Aires, República Argentina. TE: +5491144804500, internos 2455/2454/2436.
[msvillemur@ina.gob.ar](mailto:mvillemur@ina.gob.ar) / jfigueroa@ina.gob.ar

Introducción

En el presente trabajo se propone un método por cromatografía iónica para la determinación conjunta de nueve aniones en agua de bebida, aguas subterráneas y aguas superficiales. Varios de estos aniones, fluoruro, clorato, bromato, cloruro, bromuro, nitrato, nitrito, sulfato y fosfato están regulados, algunos en el Código Alimentario Argentino, otros en normativas nacionales e internacionales, siendo importante contar con herramientas y métodos analíticos que proporcionen datos seguros y confiables, y sean eficientes en cuanto a los tiempos y costos operativos.

Objetivo

- Comparación de tres gradientes de eluyente por cromatografía iónica;
- Validación del método seleccionado;
- Comparación del análisis por cromatografía iónica contra métodos alternativos para la determinación de los aniones de interés evaluando su aplicación en muestras de aguas de consumo y de aguas superficiales.

Desarrollo

Para el trabajo propuesto se utilizó un cromatógrafo iónico ICS-5000⁺ Dionex Thermo Scientific con un volumen de inyección de 100 µl con el fin de obtener mayor sensibilidad para los compuestos minoritarios (clorato, bromato, bromuro, nitrito y fosfato), con detector conductimétrico con supresión electrolítica.

Los estándares de calibración utilizados en cromatografía iónica fueron preparados a partir de soluciones acuosas comerciales individuales de los diferentes aniones, marcas Dionex (Thermo Scientific) e Inorganic Ventures.

Para todas las diluciones como así también para la preparación de blancos de laboratorio y de blancos de laboratorio fortificados, se utilizó agua ultrapura tipo I (ASTM), con un nivel de resistividad no menor a 18,2 MΩ.cm (25 °C).

Los métodos de ensayo alternativos utilizados para comparar los resultados de los análisis están basados en el Standard Method for the Examination of Water and Wastewater 23rd Edition (2017).

Resultados

Se compararon tres gradientes de eluyente hidróxido de potasio generados de forma electroquímica para el análisis de los nueve aniones de interés. El gradiente 2, (Ng B. K. et al, 2015) es un gradiente de 10 mM KOH a 100 mM KOH en 6 etapas y 30 minutos de corrida, con un gasto de eluyente por corrida de 1290 mM; el gradiente 3 (Shellie R. A. et al, 2008) es un gradiente de 10 mM KOH a 100 mM KOH en 4 etapas y 20 minutos de corrida, con un gasto de eluyente por corrida de 762 mM; mientras que el gradiente 1 (Manual de la columna, 2013) es un gradiente de 10 mM KOH a 45

mM KOH en 2 etapas y 30 minutos de corrida, con un gasto de eluyente por corrida de 650 mM KOH.

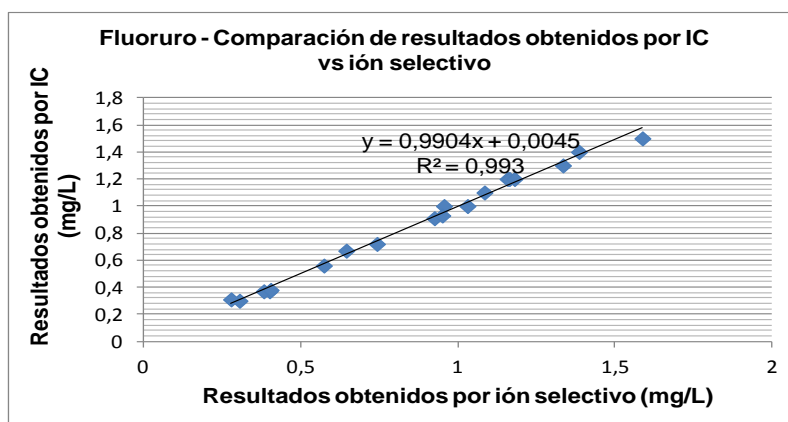
Si bien los gradientes 1 y 2 presentaron similares performance de separación, se seleccionó el gradiente 1 por tener un gasto menor de eluyente y producir menor desgaste del supresor.

Se continuó con la validación, determinando los correspondientes límites de detección y cuantificación (LD y LC), como así también evaluando la adecuación de los mismos teniendo en cuenta la recuperación y el porcentaje de desviación estándar relativa (%RSD). Los datos obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Analito	Intervalo de la curva de calibración (mg/L)	L. D. (mg/L)	%Rec. media al nivel del L. D.	%RSD	L. C. (mg/L)	%Rec. media al nivel del L. C.	%RSD
Fluoruro	0,10 - 5,0	0,05	91,3	0,82	0,15	99,8	1,78
Bromato	0,02 - 1,0	0,02	94,5	5,69	0,06	95,3	1,14
Cloruro	1,0 - 100	0,50	96,3	2,62	1,5	99,2	0,77
N-Nitrito	0,010 - 0,50	0,005	101	2,94	0,015	92,7	1,53
Clorato	0,02 - 1,0	0,02	106	2,42	0,06	96,4	1,34
Bromuro	0,02 - 2,0	0,02	116	4,12	0,06	96,4	1,46
N-Nitrato	0,20 - 10	0,10	118	15,2	0,30	99,8	2,45
Sulfato	1,0 - 50	0,50	96,5	13,4	1,5	106	7,73
P-Ortofosfato	0,02 - 5,0	0,01	126	10,8	0,03	103	1,27

Posteriormente, se procedió a la comparación de resultados producidos por un método clásico utilizado en el laboratorio y por cromatografía iónica. Para ello se trabajó sobre un pool de muestras de agua superficial, las cuales se adicionaron y se analizaron tanto por IC como por un método alternativo. Los resultados obtenidos, se evaluaron mediante diferentes tests estadísticos: "F" y "t" (ISO/TS 16489:2006).

Para muestras de agua de consumo, se evaluó la correlación entre resultados obtenidos por IC y por un método alternativo, ver gráfico:





Conclusiones

- Si bien los tres gradientes en estudio, logran la separación de los nueve aniones y posibilitan el posterior análisis de otros aniones que pudiesen resultar de interés, el método seleccionado requiere menor gasto de eluyente y produce menor desgaste del supresor;
- La cromatografía iónica, comparada con los métodos alternativos tradicionales, ha sido más eficiente, minimizando el tiempo de ejecución de los análisis y la variedad de reactivos a usar;
- Los LD/LC obtenidos son adecuados con los valores máximos permitidos en legislaciones nacionales de interés, a excepto para bromato legislado en el CAA, y para el cumplimiento de otras normativas o niveles guía internacionales;
- El método de IC demostró generar resultados equivalentes a los obtenidos con los métodos clásicos, por ej. para fosfato, no existiendo diferencia estadísticamente significativa entre las dos varianzas y entre las dos medias aritméticas, entre ambos métodos y para fluoruro obteniéndose un excelente factor de correlación (IC vs. ión selectivo).

Referencias

- Triszcz J. M., Martínez M. F., Ferulo Barceló D. E., Barrio, J. L. (2016). "Determinación del parámetro alcalinidad mediante cromatografía iónica", 3^{er} Encuentro de Formadores en Recursos Hídricos IFRH2016 (Instituto Nacional del Agua).
https://www.ina.gov.ar/ifrh-2016/trabajos/IFRH_2016_paper_43.pdf
- "Método 5.2 Separation of oxyhalides and the inorganic anions using hydroxide gradient" Page 18 of 39 (2013), Thermo Scientific Dionex IonPac AS19 Columns Product Manual - Document N° 065000, Revision 08, December 2013
- Ng B. K., Tan T. T. Y., Shellie R. A., Dicoski G. W., Haddad P. R. (2015). "Computer-assisted simulation and optimisation of retention in ion chromatography", Trends in Analytical Chemistry, [http://dx.doi.org/doi: 10.1016/j.trac.2015.07.015](http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.trac.2015.07.015)
- Shellie R. A., Ng B. K., Dicoski G. W., Poynter S. D. H., O'Reilly J. W., Pohl C. A., Haddad P. R. (2008). "Prediction of analyte retention for ion chromatography separations performed using elution profiles comprising multiple isocratic and gradient steps", Analytical Chemistry, Vol. 80, N° 7, April 1, 2008 - American Chemical Society, published on Web 03/08/2008
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 23rd Edition (2017)
- Norma ISO/TS 16489:2006 Water quality - Guidance for establishing the equivalency of results (Edition 1, Publication date 2006 - 05).



XXXII CONGRESO ARGENTINO DE QUÍMICA 2019

GESTIÓN DE RESIDUOS EN UN LABORATORIO DE QUÍMICA

Autores: Anaía Susana Leis, María Silvana Villemur

Laboratorio Experimental de Calidad de Aguas (LECA) - Instituto Nacional del Agua (INA). Autopista Ezeiza-Cañuelas, tramo Jorge Newbery, km. 1,620 - Ezeiza, Prov. de Buenos Aires, República Argentina. TE: +5491144804500, internos 2436/2455.

aleis@ina.gob.ar

Introducción

En todo laboratorio químico, sea de investigación, de servicios o docencia, se generan residuos peligrosos que requieren una gestión adecuada y responsable, a fin de evitar poner en riesgo al personal, la infraestructura y el ambiente y para cumplir con las normativas vigentes que regulan el tema.

Para ello es necesaria la elaboración de un plan de manejo de residuos que contemple desde las materias primas que se utilizan hasta el tipo de disposición final.

Sin embargo, la gestión de residuos peligrosos de los laboratorios de química se dificulta por la variedad de sustancias que se manipulan y las mezclas que se generan producto de los procedimientos analíticos llevados a cabo.

Por estas razones, es que se hace dificultosa la determinación de la peligrosidad real del residuo, así como la identificación, la manipulación y la gestión acorde a los requerimientos legales.

Objetivo:

Establecer los requisitos mínimos a considerar en un laboratorio de química a fin de llevar adelante una gestión responsable de los residuos generados como consecuencia de las propias actividades analíticas del laboratorio.

Desarrollo

El plan de manejo de residuos de laboratorio debe ser un procedimiento que contemple las actividades que se realizan, las fuentes de generación, la identificación y caracterización de los mismos, las cantidades, los lugares de almacenamiento transitorio y las medidas de higiene y seguridad necesarias en todas las instancias.

Los residuos generados en un laboratorio pueden ser asimilables a los domiciliarios, o con características de peligrosidad que requieren un tratamiento específico según cada caso.

Los residuos del tipo domiciliarios, sobre los que se tiene la certeza que no han estado en contacto con sustancias que puedan presentar efectos tóxicos, como los materiales de envoltorios de reactivos, se desechan en bolsas de consorcio negras y son descartados junto con el resto de los residuos comunes.

Los residuos peligrosos/especiales sólidos y líquidos que se generan principalmente por la manipulación de materias primas peligrosas y por los propios procesos analíticos en los que hay remanentes de reactivos y de diluciones, mezclas de sustancias, descartes proveniente de equipos (por ej. espectrofotómetros UV-Visible, espectrómetros de absorción atómica), remanentes de muestras, ocasionales derrames, efluentes del lavado de material usado en los ensayos, etc. son los que necesitan una gestión especial.

A fin de llevar una adecuada gestión de residuos, en este trabajo se proponen los requisitos mínimos para cumplir con la normativa.

En primer lugar, es necesario listar los reactivos que se utilizan, los procesos en los que intervienen, las transformaciones que suceden y los desechos que se generan en cada etapa analítica.

Una vez identificados los residuos, se los clasifica por sus características físico-químicas y por su peligrosidad según la Ley Nacional 24.051 o la que corresponda según la jurisdicción del laboratorio. Los residuos considerados peligrosos, se separan por corrientes de residuos, se define el tipo de contenedores apropiados para almacenarlos, se diseña el etiquetado según el SGA (Sistema Globalmente Armonizado) y se especifican los sectores de almacenamiento acorde a la incompatibilidad de sustancias y los requisitos legales para su diseño.

Por corriente, debe llevarse el control de la cantidad de residuos peligrosos generados. Al cumplirse el año de almacenamiento o la saturación del depósito de residuos, se contacta a empresas habilitadas para el transporte, tratamiento y disposición final de las diversas corrientes de residuos peligrosos generados por el laboratorio.

Este plan debe estar documentado y accesible al personal técnico y profesional, y debe ser parte de la capacitación infundada a los ingresantes.

Inconvenientes en la gestión de residuos peligrosos en laboratorio de química

La gestión de residuos peligrosos conforme a la Ley Nacional 24.051, significa para un laboratorio de química cumplir con requisitos pensados para industrias. Por esta razón al momento de disponer los residuos peligrosos surgen múltiples inconvenientes.

Considerando que éstos en su mayoría son mezclas de sustancias consecuencia de procesos propios de la actividad analítica, la identificación según SGA implica diseñar una etiqueta que contenga información completa de los componentes y mencionar todas las corrientes de residuos alcanzadas en el contenedor del residuo, ignorando la peligrosidad real del contenido y los riesgos asociados.

Por otro lado, es ideal que la gestión de transporte, tratamiento y disposición final se realice por la misma empresa. Sin embargo, el transporte de residuos peligrosos, muchas veces no aceptan mezclas de corrientes en un mismo contenedor, o no tienen permitido contener sustancias incompatibles en el camión, o no aceptan determinadas corrientes por no estar habilitados para tal fin, por lo que el laboratorio se ve obligado a contratar diferentes servicios de transporte de residuos para cantidades relativamente pequeñas y la variedad de sustancias que genera (lo que aumentaría los costos) o bien acumular residuos por un tiempo mayor a lo exigido por la ley, lo que conlleva a aumentar los riesgos por derrames, fugas, etc.

Conclusiones

Disponer de un plan de manejo de residuos documentado, que contemple llevar adelante una adecuada identificación, etiquetado y separación en corrientes de los residuos peligrosos y mezclas de residuos generados y de una capacitación continua del personal técnico del laboratorio, son fundamentales para una gestión responsable de los residuos generados como consecuencia de las propias actividades analíticas del laboratorio, a pesar de las dificultades encontradas en la implementación de una normativa pensada especialmente para industrias.

Referencias

-<https://www.srt.gob.ar>: Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos

-Ley N° 24.051 Residuos peligrosos y su Decreto Reglamentario N° 831/93, de Nación (Ley: 08/01/1992; Decreto reglamentario: 23/04/1993)



-Ley N° 11.720 y su Decreto Reglamentario N° 806/97, de la Provincia de Buenos Aires (Ley: Año 1995; Decreto Reglamentario: 16/04/1997)

VARIACIÓN ESTACIONAL DE LA HIDROQUÍMICA SUPERFICIAL EN UNA CUENCA PERIURBANA

María Isabel Delgado^{1,2*}, María Elicia Mac Donagh¹, María Adela Casco^{1,2} Eleonora Carol^{1,2}

¹ Universidad Nacional de La Plata

² CONICET

*División Ficología, Museo de La Plata, FCNyM-UNLP. Paseo del Bosque S/N, La Plata CP 1900, Buenos Aires, Argentina. isabeldelgado@agro.unlp.edu.ar

Introducción

El conocimiento de los cambios naturales y antrópicos que ocurren en un territorio es indispensable para lograr una correcta gestión de los recursos hídricos involucrados. Si bien existe consenso en cuanto a que las cuencas hidrográficas constituyen la unidad territorial más apta para la planificación y gestión coordinada de los recursos hídricos (CHF, 2003), muchas veces es subestimada la relevancia del estudio de las cuencas periurbanas (Jujnovsky *et al.*, 2017). En dicho contexto, el objetivo del trabajo fue evaluar la variación estacional de la hidroquímica superficial en una cuenca periurbana del noreste bonaerense, tomando como caso de estudio al arroyo El Pescado.

Materiales y Métodos

La cuenca del arroyo El Pescado se ubica dentro del periurbano de la ciudad de La Plata (Fig.1). Representa una cuenca de llanura que drena sus aguas hacia el Río de la Plata, con elevaciones entre los 28 y 5 m.s.n.m., su superficie abarca 349 km² (Delgado *et al.*, 2017).

La red de monitoreo abarcó siete puntos de muestreo con distintos usos del suelo:

- Cuenca alta:
 - *sitio 1: sector de horticultura intensiva.
 - *sitio 2: sector aguas abajo de un emprendimiento ganadero y forestal.
 - *sitio 3: zona ganadera, con acceso del ganado al arroyo.
- Cuenca media:
 - *sitio 4: sector con uso recreativo y vegetación riparia de tipo pajonal.
 - *sitio 5: sector con uso recreativo, extensa vegetación riparia de tipo pajonal. Abundante vegetación acuática.
- Cuenca baja:
 - *sitio 6: sector con uso recreativo.
 - *sitio 7: sector con uso recreativo y cría intensiva de ganado equino.

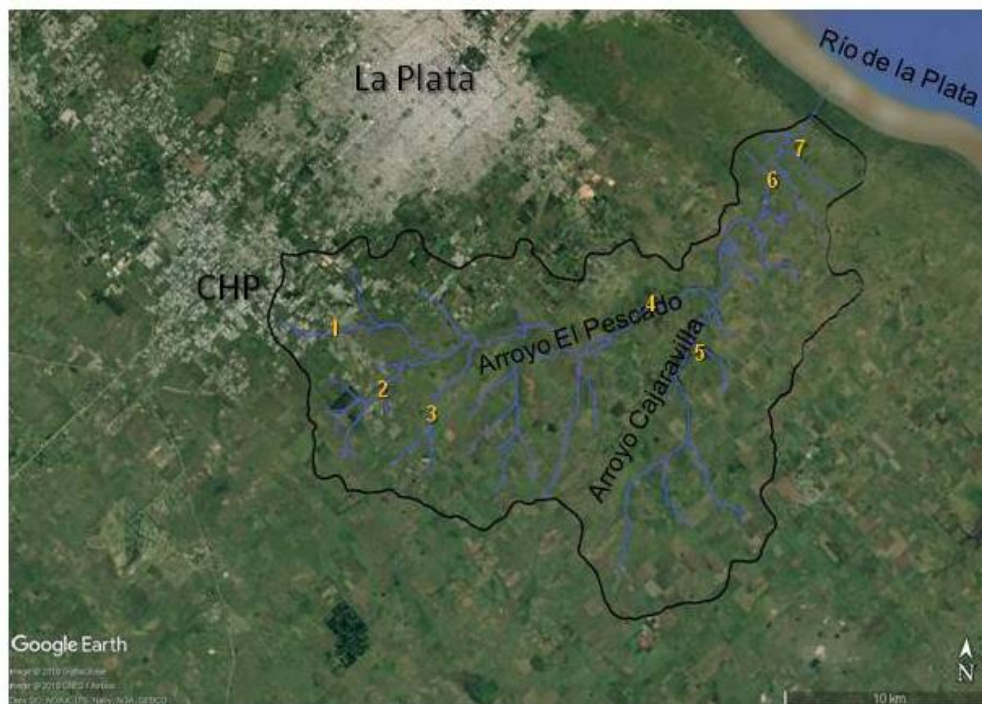


Figura 1. Área de estudio y sitios de muestreo, cuenca del arroyo El Pescado.

En base a los datos pluviométricos, suministrados por el Boletín Agrometeorológico (FCAYF-UNLP) y de evapotranspiración estimados por Penman-Monteith, se calcularon los respectivos valores acumulados para los 15 días previos a cada muestreo.

Se tomaron muestras de agua superficial en julio, septiembre, noviembre y diciembre de 2017. Las determinaciones de iones mayoritarios se realizaron en el Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas (CONICET-UNLP) a partir de métodos estandarizados (APHA, 1998) incluyéndose tres repeticiones y expresando como resultado su valor medio. Los carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), cloruros (Cl^-), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) fueron determinados por titulación. Sodio (Na^+) y potasio (K^+) por fotometría de llama, sulfatos (SO_4^{2-}) y nitratos (NO_3^-) por espectrofotometría UV-Visible. Se realizó un ACP en base a los valores estandarizados de las concentraciones iónicas para identificar la ordenación temporal de las muestras y las relaciones entre las variables.

Resultados

La precipitación acumulada previa a cada muestreo fue: 32,4mm para julio, 100,8mm para septiembre, 56,0mm para noviembre y 37,6mm para diciembre. La evapotranspiración calculada para los mismos períodos fue: 24,5mm, 25,9mm, 70,8mm y 80,0mm respectivamente. Si se comparan las concentraciones de iones mayoritarios de todos los muestreos se observan variaciones temporales y espaciales.

Las variaciones temporales se asocian a la dominancia de la precipitación o la evapotranspiración en el balance hídrico. Las lluvias de septiembre produjeron la disminución de las concentraciones de HCO_3^- , Cl^- , Na^+ y Mg^{+2} en la cuenca media y la desembocadura, e impidieron la colecta de muestras en algunos sectores debido al desborde del cauce. En los muestreos posteriores, donde la evapotranspiración comienza a dominar por sobre la precipitación, las concentraciones iónicas (principalmente aquellas asociadas a HCO_3^- , Cl^- y Na^+) se incrementan, registrándose los valores más altos en diciembre. Hacia diciembre también se incrementa el pH del agua originando la formación de carbonatos. En estos períodos de déficit hídrico el arroyo presenta escasa cantidad de agua en el cauce.

Las variaciones espaciales ocurren entre las muestras de cuenca alta – media y las de cuenca baja. A excepción del muestreo de septiembre, el contenido de iones disueltos y principalmente de Cl^- y Na^+ tiende a incrementarse hacia la cuenca baja (Fig. 2 a y b).

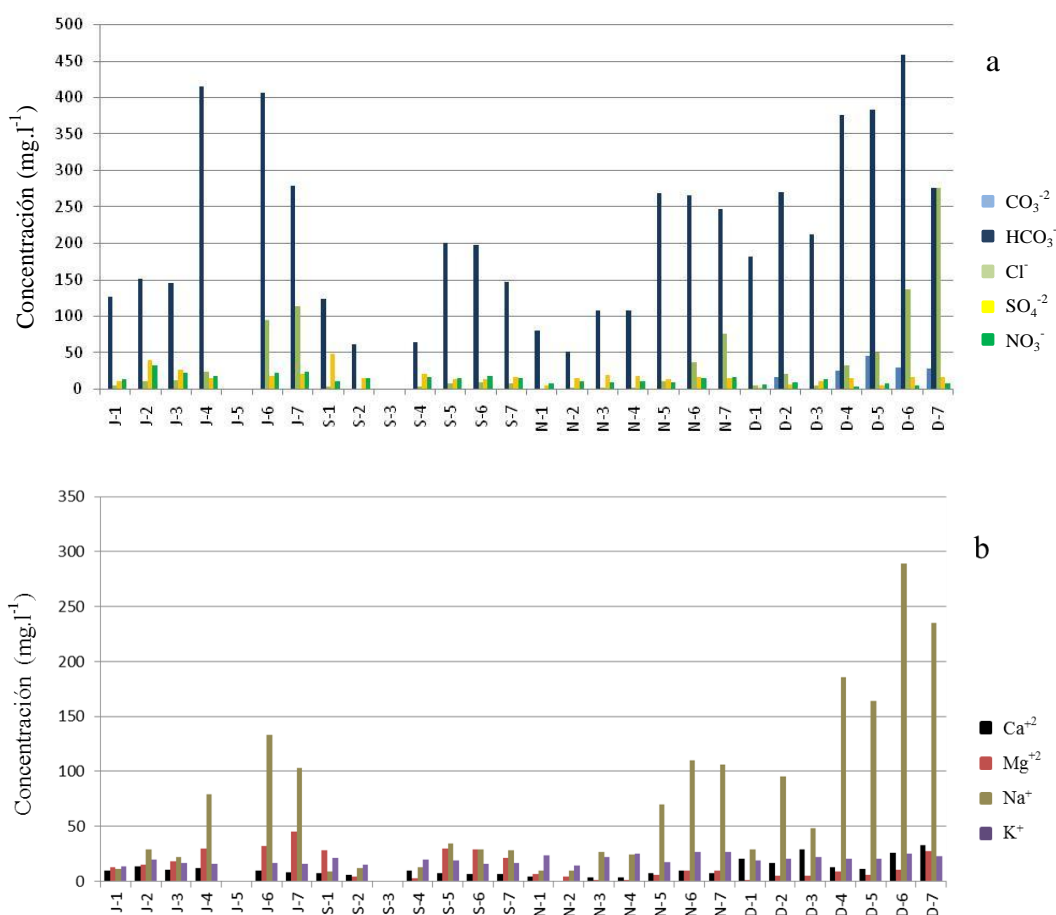


Figura 2. Variación temporal y espacial de los iones mayoritarios en el arroyo El Pescado: a) aniones b) cationes.

El porcentaje de varianza explicada por el primer eje del ACP fue 42,7 % y por el segundo 22,7 %. El primer eje se relacionó con Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- y Cl^- , en tanto que el

segundo se relacionó con Mg^{+2} , NO_3^- y SO_4^{-2} . Las muestras se agruparon según el mes en que se obtuvieron. Las muestras de septiembre fueron las que presentaron menor variabilidad entre sitios de la cuenca, mostrando el efecto homogeneizador de la inundación. En diciembre aumentaron todos los iones relacionados con el eje 1 (Fig. 3).

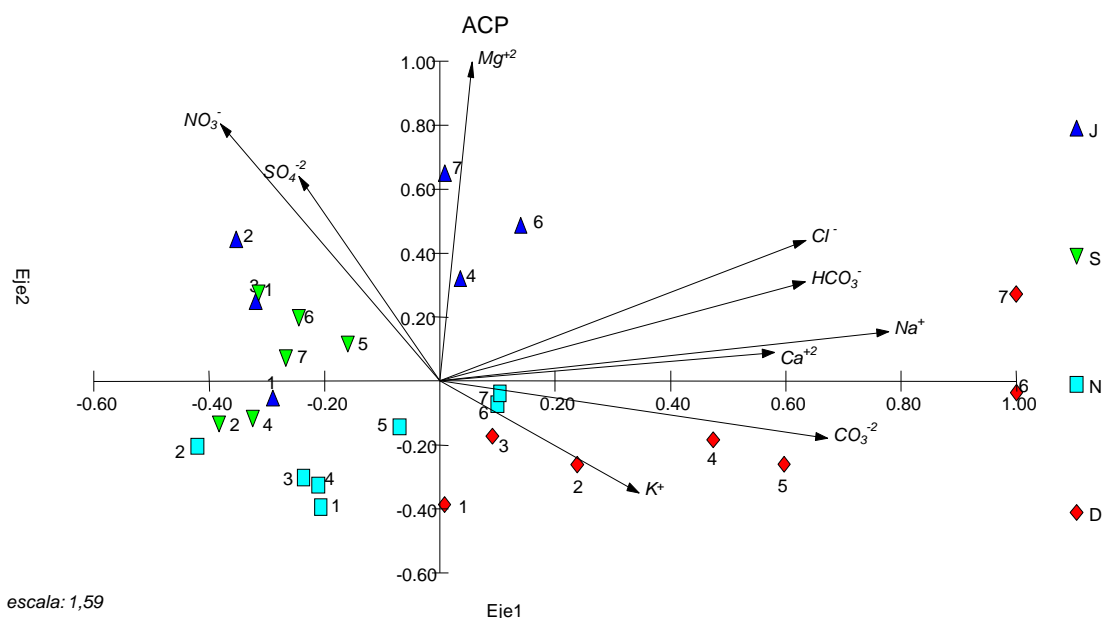


Figura 3. Análisis de los Componentes Principales.

Conclusiones

Los resultados expuestos muestran que existen variaciones temporales y espaciales en la hidroquímica de la cuenca. Las primeras están ligadas a la estacionalidad y balances hídricos, mientras que las segundas a particularidades hidrológicas de cada sector. Se destaca la importancia de contar con redes de monitoreo extensas en las cuencas hidrográficas periurbanas a fin de comprender la variabilidad natural y evaluar los impactos antrópicos.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por los proyectos PICT 2015-2778 (ANPCyT) y N843 (Programa de Incentivos SECyT-UNLP).

Referencias

APHA. 1998. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation. 20th ed. Washington, DC.



- CHF. 2003. Consejo Hídrico Federal. *Principios rectores de política hídrica de la República Argentina. Fundamentos del Acuerdo Federal del Agua*. Argentina. 20p.
- Delgado, M.I., Carol, E., Mac Donagh, M.E., Casco, M.A., 2017. Análisis interdisciplinario de una cuenca con creciente actividad antrópica (Arroyo El Pescado, Buenos Aires). IV Congreso del Proyecto Integrador para la Determinación de la Calidad del Agua (PRODECA). Bahía Blanca. 10p.
- Jujnovsky, J., Ramos, A., Caro-Borrero, A., Mazari-Hiriart, M., Maass, M., Almeida-Leñero, L. 2017. Water assessment in a peri-urban watershed in Mexico City: A focus on an ecosystem services approach. *Ecosystem Services*, 24: 91–100.

DEGRADACIÓN ATMOSFÉRICA DE DIETIL CARBONATO: CINÉTICA Y PRODUCTOS DE FOTO-OXIDACIÓN

Guido Noé Rimondino, Fabio Ernesto Malanca

Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC) - CONICET, Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas (Universidad Nacional de Córdoba), Ciudad Universitaria (X5000HUA), Córdoba, República Argentina. guidorimondino@gmail.com

Introducción

El dietil carbonato (DEC; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$) es un éster orgánico del ácido carbónico que se presenta como un líquido incoloro. De la misma manera que su homólogo de cadena corta, el dimetil carbonato, el DEC ha ganado creciente atención tanto en el campo industrial como en el de investigación debido a que es considerado un solvente amigable con el medio ambiente o "verde".^{1,2}

Debido a su baja toxicidad y alta biodegradabilidad, el DEC se usa ampliamente como solvente en el rango de ebullición media, reemplazando sustancias orgánicas más dañinas.³ Sus principales usos son en la industria de los polímeros para producir policarbonatos y uretanos.^{4,5} También, su alto contenido de oxígeno y su buena solubilidad en los hidrocarburos lo posicionan como un aditivo de combustibles, reduciendo las emisiones de CO_2 y particulado provenientes de motores diesel.^{6,7} En las últimas décadas, con el advenimiento de las baterías recargables y su producción masiva, el DEC ha sido ampliamente empleado como electrolito para celdas de litio.⁸

En el presente trabajo se determinaron los parámetros cinéticos de la foto-oxidación de DEC iniciada por átomos de cloro en condiciones atmosféricas y se identificaron sus principales productos de degradación.

Materiales y metodología

Los parámetros cinéticos para la reacción de DEC con átomos de cloro a 298 K se obtuvieron utilizando un método relativo. Éste permite determinar la constante de velocidad de un compuesto de interés comparando la variación temporal de su concentración respecto a la variación temporal de la concentración de uno o más compuestos de referencia, cuyas constantes de velocidad son conocidas. Mediante el uso de la ecuación 1, la constante de velocidad relativa del compuesto de interés (DEC) se determina a partir de la pendiente de la gráfica $\ln([\text{DEC}]_0/[\text{DEC}]_t)$ vs. $\ln([\text{referencia}]_0/[\text{referencia}]_t)$.

$$\ln \left(\frac{[\text{DEC}]_0}{[\text{DEC}]_t} \right) = \frac{k_{\text{DEC}}}{k_{\text{referencia}}} \ln \left(\frac{[\text{referencia}]_0}{[\text{referencia}]_t} \right) \quad \text{Ecuación 1}$$

En el presente estudio se emplearon acetato de etilo y formiato de etilo como compuestos de referencia, cuyas constantes de velocidad son $1,37 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $9,97 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

La identificación de los productos de reacción y el seguimiento de la variación de la concentración de reactivos se realizó mediante espectroscopia infrarroja empleando una celda estándar de paso óptico de 24 cm y un espectrofotómetro con Transformada de Fourier (FTIR). La manipulación de los gases se realizó empleando un sistema de alto vacío.

Resultados

La Figura 1 muestra la gráfica de la variación temporal de la concentración relativa de DEC en función de la concentración de acetato de etilo y formiato de etilo. El empleo de la ecuación 1 y los valores de constantes de velocidad de los compuestos referencias conducen a la determinación de la constante de velocidad de DEC: $k_{DEC} = 9,88 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

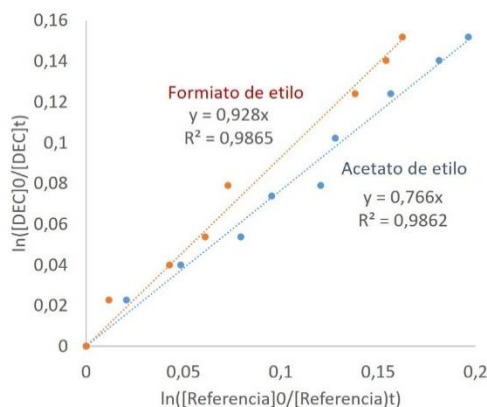


Figura 1: gráfica $\ln([DEC]_0/[DEC]_t)$ vs. $\ln([referencia]_0/[referencia]_t)$.

Por otro lado, se identificaron los productos de foto-oxidación de DEC iniciada por átomos de cloro, siendo los mismos dióxido de carbono, monóxido de carbono, formaldehído, ácido fórmico, ácido acético y dos especies dicarbonílicas, a las que se denominó “Anhídrido α ” y “Anhídrido β ”.

A partir de los productos identificados se estableció que el ataque al DEC ocurre tanto por la abstracción de hidrógeno de los grupos metilenos, como de los grupos metilos. El radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^\cdot$ formado como consecuencia del ataque a los grupos $-\text{CH}_3$ conduce a la formación de CO_2 y Anhídrido α ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), el que posteriormente se degrada a H_3CCOOH mediante reacciones heterogéneas. Por otro lado, el ataque a los $-\text{CH}_2-$ conduce a la formación del radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OCH}^\cdot\text{OCH}_3$ el cual da lugar a H_2CO , CO y al Anhídrido β ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{H}$), que a través de reacciones heterogéneas origina HCOOH .

A partir de la cuantificación de los productos mencionados se estableció que la reactividad de los grupos metilos en la molécula de DEC es de 54%, mientras que la correspondiente a los grupos metilenos es de 46%.

Conclusiones

En el presente trabajo se determinó la constante de velocidad para la reacción de dietil carbonato con átomos de cloro, empleando un método relativo y acetato de etilo y formiato de etilo como compuestos de referencia. Además, se identificaron los productos mayoritarios de la foto-oxidación de DEC.

Referencias

- (1) Pacheco, M. A.; Marshall, C. L. *Energy and Fuels* **1997**, 11 (1), 2–29.
- (2) Bracco, P.; Domínguez de María, P. In *Bio-Based Solvents*; Jerome, F., Luque, R., Eds.; Wiley, 2017; pp 113–130.
- (3) Schäffner, B.; Schäffner, F.; Verevkin, S.; Börner, A. *Chem. Rev.* **2010**, 110,



- 4554–4581.
- (4) Shaikh, A.-A. G.; Sivaram, S. *Chem. Rev.***1996**, 96, 951–976.
 - (5) Matsumura, S.; Harai, S.; Toshima, K. *Macromol. Chem. Phys.***2000**, 201 (14), 1632–1639.
 - (6) Dunn, B. C.; Guenneau, C.; Hilton, S. A.; Pahnke, J.; Eyring, E. M.; Dworzanski, J.; Meuzelaar, H. L. C.; Hu, J. Z.; Solum, M. S.; Pugmire, R. J. *Energy & Fuels***2002**, 16, 177–181.
 - (7) Shukla, K.; Srivastava, V. C. *RSC Adv.***2016**, 6 (39), 32624–32645.
 - (8) Wang, D.; Yang, B.; Zhai, X.; Zhou, L. *Fuel Process. Technol.***2007**, 88 (8), 807–812.

Sección: 10 Química Ambiental, Seguridad e Higiene.

ESTUDIO COMPARATIVO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS PARA EL ABATIMIENTO DE COLORANTES TEXTILES

Elizabeth G. De Seta^{1,2}; Jorge M. Meichtry²; Lucila Ayelen Angulo²; Ariel M. Golubickas¹; Pablo C. Sánchez¹; Guido Di Fraia¹; Bettina L. Marchisio¹; Analía V. Russo¹; Luis Lan¹; Anabella Ferrari³; Micaela Vullo⁴.

¹Dpto. de Ciencias Básicas Unidad Química, ²Centro Tecnologías Químicas, ³Dpto. de Ingeniería Textil y ⁴Dpto. de Ingeniería Civil, Facultad Regional Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional, Medrano 951 (C1179AAQ) C.A.B.A, Argentina. e-mail: egdeseta@frba.utn.edu.ar

Introducción

Los colorantes orgánicos son sustancias con numerosas aplicaciones industriales, el destino principal de las 800.000 toneladas producidas anualmente a nivel mundial, es la industria textil, de los cuales 10 a 15% terminan formando parte de sus efluentes, lo que representa un grave problema ambiental debido a su toxicidad, al impacto visual que generan aún niveles traza y a la baja eficiencia de los tratamientos convencionales para su remoción [1-3]. Desde hace algunos años, se ha evaluado la aplicación de métodos electroquímicos para el tratamiento de aguas residuales debido a su versatilidad, eficiencia energética y posibilidad de automatización [4]. Dentro de estos procesos electroquímicos se encuentra la electrocoagulación con electrodos de sacrificio (EC), que permite remover colorantes principalmente por complejación superficial o atracción electrostática con los flocs generados por los hidróxidos del metal empleado en el ánodo, aunque también pueden tener lugar reacciones redox que degraden el colorante [2]; más recientemente, se ha combinado la EC con H₂O₂ (EC-Fenton), que posibilita la remoción de colorantes por oxidación con especies reactivas, como el radical hidroxilo, además de su remoción por adsorción [2,3]. En este trabajo se evaluaron la EC y EC-Fenton para la degradación de un colorante modelo, el azul de metileno (AM), y un colorante reactivo (CR) usado en la industria textil del algodón.

Desarrollo experimental

Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de 250 cm³ abierta al aire, con electrodos de acero de bajo carbón (SAE 1010, ≤ 0,13% C, ≤ 0,60% Mn, ≤ 0,04% P, ≤ 0,05% S) de 19,5 cm² de superficie y una distancia interelectródica de 9 cm, bajo agitación magnética a 250 rpm. Se trataron soluciones sintéticas de AM ([AM]₀ = 5 mg L⁻¹ o 50 mg L⁻¹) y CR ([CR]₀ = 50 mg iL⁻¹), ajustadas a pH ácido (2 ≤ pH ≤ 3) o neutro-alcalino (6 ≤ pH ≤ 10) con H₂SO₄. En los experimentos de EC-Fenton se empleó H₂O₂, con [H₂O₂] = 1,8, 2,7 o 3,5 mM. En todos los casos, se empleó una conductividad de 1 a 6.5 mS cm⁻¹ (ajustada con Na₂SO₄) y una temperatura de 24 °C (cte.). La tensión aplicada entre los electrodos varió entre un mínimo de 2 V para los experimentos realizados a pH ácido a 0,01 A, y 12 V para los realizados a pH neutro a 0,05 A. Las concentraciones de AM y CR fueron determinadas por espectrofotometría directa en muestras previamente filtradas con filtros de acetato de celulosa de 25 mm de diámetro y 45 μm de poro.

Resultados

En los experimentos de EC de AM se evaluó el efecto de la intensidad de corriente (i, 0,01, 0,02 y 0,05 A) a pH neutro con [AM] = 5 mg L⁻¹, obteniéndose una remoción completa en menos de 15 minutos de reacción; para las tres i estudiadas se observó una cinética de orden cero, con una relación directa entre la velocidad de remoción y

la i empleada. En experimentos con CR, empleando $[CR] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ e $i = 0.05 \text{ A}$, se observó una remoción de 95% luego de 16 minutos, con período de inducción de 12 minutos en los cuales la remoción fue insignificante (15%). En todos los casos se observó la formación de precipitados de hidróxidos de hierro (FeOx), responsables en parte al menos de la remoción de ambos colorantes por adsorción, lo que se comprobó por la desorción parcial de colorante (de hasta 30% del valor inicial) una vez finalizado el experimento debido al envejecimiento luego de los FeOx, lo que ocasiona una disminución en su capacidad de adsorción [2].

En los experimentos de EC-Fenton con AM, con $[AM] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ a pH neutro e $i = 0,01 \text{ A}$, se observó un incremento en la velocidad de reacción respecto de los experimentos de EC, con una remoción completa de AM en 3 minutos, mientras que la velocidad de reacción fue mayor a mayores valores de $[H_2O_2]$; se detectó la formación de FeOx, pero no se observó desorción de colorantes, y el pH se incrementó hasta una valor final de 10. Cuando se trabajó a pH ácido, se observó un aumento en la velocidad de reacción respecto de los experimentos a pH neutro, con una remoción completa de AM en 30 s para $[H_2O_2] = 3,5 \text{ mM}$, mientras que cuando se trabajó con $[AM] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ se obtuvo una remoción completa en 90 s sin diferencias significativas para las tres $[H_2O_2]$ estudiadas, indicando que el proceso es más eficiente a mayores concentraciones de AM. En los experimentos de EC-Fenton con CR a pH ácido, con $[CR] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, se obtuvo una remoción completa en 3 minutos con $[H_2O_2] = 3,5 \text{ mM}$, mientras que para $[H_2O_2] = 2,7 \text{ mM}$ fue de solo 40%, y despreciable para $[H_2O_2] = 1,8 \text{ mM}$. No se observó la formación de precipitados a pH ácido.

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que la EC sola permite remover completamente los colorantes de la solución tratada, pero es necesario remover los FeOx formados para evitar la redisolución de los colorantes removidos. La EC-Fenton, pese a requerir la adición de H_2O_2 , permite remover más rápidamente los colorantes, con un menor consumo eléctrico y, de forma correspondiente, con una menor generación de FeOx, sin que haya desorción de los colorantes removidos; la EC-Fenton es más eficiente a pH ácido a altas concentraciones de H_2O_2 , siendo el único proceso que permitió remover completamente el CR.

Referencias

- [1] M. A. Hassaan, A. El Nemr, Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review, Am. J. Environ. Sci. Eng. 1 (2017), 64-67.
- [2] E. Brillas, C. A. Martínez-Huitle, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods, App. Catal. B 166-167 (2015), 603-643.
- [3] P. Kaur, J. P. Kushwaha, V. K. Sangal, Transformation products and degradation pathway of textile industry wastewater pollutants in Electro-Fenton process, Chemosphere 207 (2018), 690-698.
- [4] J. Muff, Electrochemical Oxidation: A Versatile Technique for Aqueous Organic Contaminant Degradation, in Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water, E. K. Søgaard (ed.), Elsevier (2014), 75-134.

DIAGNOSTICO DE LA DISPOSICIÓN DE MEDICAMENTOS VENCIDOS O POR VENCER EN COMODORO RIVADAVIA CHUBUT. PRIMER INFORME

Claudia Lázaro¹, Carlos Catalá¹, Marisa Fernández², Graciela Portalau³, Mariana Naspí³, Natalia Perez³, Sandra Alcalde³, Susana Risso³, Mónica R. Casarosa³

1. Secretaría de Salud de la Municipalidad de Comodoro Rivadavia. 2. Colegio de Farmacéuticos de Chubut Zona Sur. 3. Departamento Farmacia-Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud-Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco (UNPSJB). 2° Piso. Km4. Comodoro Rivadavia. (9000) Chubut.
monicarcasarosa@gmail.com

Introducción

Actualmente según las leyes nacionales y ordenanzas locales, los medicamentos vencidos son residuos peligrosos que tienen un protocolo de manejo, transporte y disposición final para los que los comercializan pero no existe un protocolo para la población de cómo disponerlos en forma diferenciada de los residuos sólidos urbanos.¹ El objetivo fue diagnosticar el grado de concientización sobre la disposición de medicamentos vencidos que posee la población en Centros de Atención Primaria de Salud (CAPS) de nuestra ciudad. El mes de diciembre de 2018 se realizaron en los CAPS 221 encuestas anónimas y voluntarias sobre los ítems: usa de medicamentos, fecha de vencimiento y si se le vencen. De las respuestas afirmativas se evaluó que cantidad de blister/envases (A: < 5, B: 5 a 10; y C: > 10) y la modalidad de descarte a(basura), b(disuelto en agua), c(entrega en algún establecimiento), d(otro). Otros ítems sobre los que se indagó fueron si conoce el impacto que estos residuos peligrosos generan en el ambiente y la salud, la disponibilidad para llevarlos a sitios específicos para su disposición y el interés para informarse sobre el tema. Los resultados se expresan en porcentaje para respuestas afirmativas, negativas y sin respuesta o no contestan (nc).

Resultados y Conclusiones

La edad de la población encuestada fue 14 a 83 años. El 58,8% femenino, 34,4% masculino y 6,8% nc. Respecto de si utiliza medicamentos, sabe que tienen fecha de vencimiento y si se le vencen se obtuvieron 57,0%, 86,0% y 44,0% respuestas afirmativas y 42,0%, 12,0% y 38,0% negativas respectivamente. El 81,4% de los que se les vencen (n=97) indica cómo y cantidad que descarta. 55,0% expresa A, 15,0% B y 11,0% C, 19,0% nc. Modalidad de descarte el 68,0% a, 15,0% b, 5,0% c y 6,0% los incinera o los dispone en bolsa roja de residuos biopatológicos. Respecto del impacto de estos residuos peligrosos en el medio ambiente y en la salud, si los llevaría a sitios específicos de disposición y si le interesa informarse, las respuestas fueron afirmativas: 48,0%, 66,0% y 75,0%; negativas: 47,0%, 8,0% y 23,0 % y nc: 5,0%, 26,0 % y 2,0% respectivamente.

Un alto porcentaje de la población registra la existencia de la fecha de vencimiento. A casi la mitad se le vencen los medicamentos y los descarta en la basura como residuo domiciliario. La mitad de la población desconoce y nc el impacto sobre el medio ambiente y la salud. Dos tercios manifiesta que los llevaría a sitios específicos y a las tres cuartas partes les interesa informarse sobre el tema. Por lo expuesto se considera necesario realizar campañas de difusión y programas de capacitación para concientizar a la población sobre el consumo responsable de medicamentos y la gestión integral de estos residuos peligrosos.²

Referencias

1. <http://www.concejocomodoro.gob.ar/4717-2/> 2. Ley Residuos Peligrosos 24051.

APORTES A LA IDENTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS SUPERFICIALES ASOCIADAS A PRODUCCIONES HORTÍCOLAS

María Isabel Delgado^{1,2}, Sergio Mijailovsky³, Marta Patricia Juárez³

¹ Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, UNLP.

² División Ficología, Museo de La Plata, FCNyM-UNLP. Paseo del Bosque S/N, La Plata CP 1900, Buenos Aires, Argentina. CONICET. isabeldelgado@agro.unlp.edu.ar

³ Instituto de Investigaciones Bioquímicas de La Plata (INIBIOLP), CONICET-UNLP, Fac Cs Médicas, calles 60 y 120, La Plata CP 1900, Buenos Aires, Argentina.

Introducción

En Argentina la aplicación de productos fitosanitarios suele ser escasamente controlada. Por lo tanto, la eventual dispersión de importantes cantidades de un amplio espectro de residuos contaminantes en el ambiente, es altamente probable. A su vez, las posibles interacciones entre las condiciones climáticas y las características naturales del paisaje pueden afectar significativamente su transporte en áreas de cultivo (Delgado *et al.*, 2011).

Los fitosanitarios poseen estructuras moleculares muy diversas y pertenecen a diferentes grupos químicos. Las técnicas tradicionales de análisis se basan en diversos procesos de extracción, generalmente costosos y que emplean grandes cantidades de solventes, así como extensos períodos de trabajo (Clesceri *et al.*, 1998). Es por ello que a partir del desarrollo de técnicas de microextracción se logró implementar el uso de diversas variantes de metodologías más sencillas, empleando escasas cantidades de solventes (Pawliszyn, 2009). El objetivo de este trabajo fue poner a punto estas técnicas para identificación de posibles contaminantes en el agua superficial de arroyos vinculados al Cinturón Hortícola Platense, ubicado en el noreste de la provincia de Buenos Aires.

Materiales y Métodos

El área de estudio se ubicó dentro del Cinturón Hortícola Platense (CHP), conformado por más de 1.000 establecimientos productivos, de los cuales el 75 % son fincas hortícolas (Gargoloff *et al.*, 2010). La región se caracteriza por un alto grado de descapitalización y precariedad en la tenencia de la tierra, generando diversos perjuicios productivos y socioambientales, entre éstos la aplicación de productos químicos tóxicos y de amplio espectro (Fernández *et al.*, 2014).

Los sitios de muestreo se ubicaron dentro del sector de cabecera de cuencas en el CHP (Fig.1).

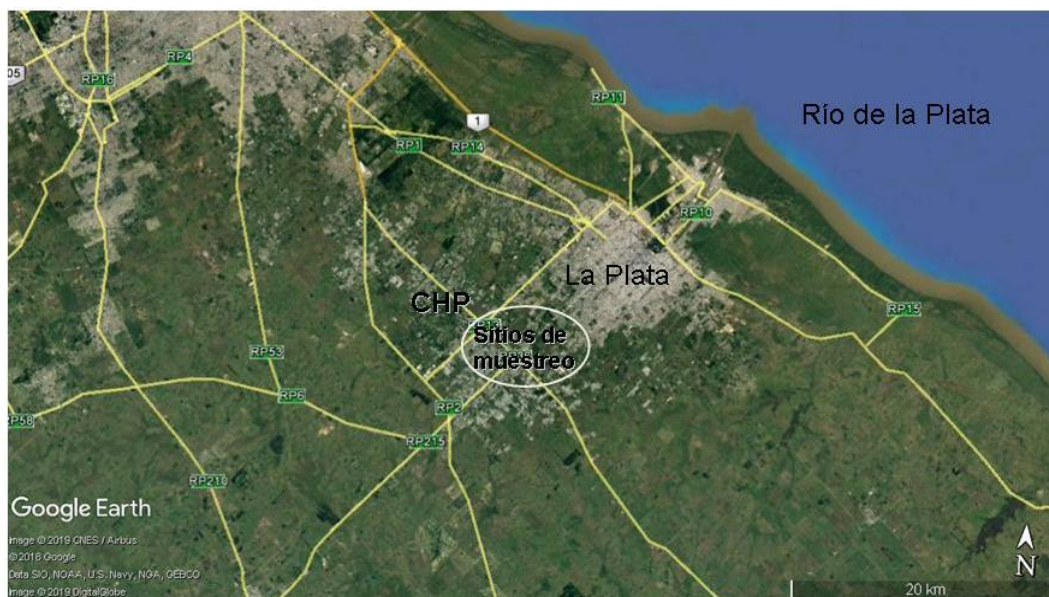


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo, dentro del Cinturón Hortícola Platense.

Las muestras fueron preservadas a 4 °C hasta su análisis. Se efectuó una extracción inicial en fase sólida (SPE) para la adsorción y extracción de analitos de interés, seguidas de una etapa de micro extracción en fase sólida (SPME), que se basa en el empleo de una delgada fibra recubierta por materiales adsorbentes que permiten extraer los compuestos de interés tanto del espacio de cabeza de una muestra sólida o líquida como por inmersión directa en una matriz adecuada. Otra variante utilizada fue la microextracción líquido-líquido empleando fibras huecas (HF) que contienen solvente, las cuales son agitadas dentro de la fase acuosa (solvent bar microextraction: SBME).

La identificación de las muestras se efectuó por cromatografía gaseosa capilar (CGC) acoplada a espectrometría de masa (EM). El análisis cuantitativo se efectuó por CGC con detector de captura electrónica (μ ECD).

Resultados y Conclusiones

En las muestras de agua superficial se analizaron tanto la fase líquida filtrada como el sedimento en suspensión. Los compuestos con buenos niveles de detección y presentes en la mayoría de los muestreos fueron: metolaclor y atrazina (herbicidas), procimidona (fungicida), y dimetoato y en mucha menor abundancia, clorpirifos (ambos insecticidas). Además de la identificación de los mencionados productos fitosanitarios, se detectaron principios activos relacionados a otro tipo de contaminantes químicos, en particular la presencia de ftalatos derivados de residuos plásticos y otros contaminantes asociados a la actividad hortícola bajo invernáculo.

Las técnicas utilizadas requirieron la puesta a punto y optimización para cada matriz de muestreo y tipo de compuestos a analizar, ya que en muchos casos es difícil analizar mezclas de compuestos con muy diferentes polaridades y/o grupos funcionales. Por otra parte, los niveles de concentración pueden ser suficientemente bajos como para requerir diversas etapas de concentración. Adicionalmente, algunos pesticidas en agua muestran mayor afinidad con el sedimento y requieren etapas adicionales de pre-extracción.



A su vez, el estudio evidenció la relevancia de monitorear la presencia de otros compuestos asociados a la horticultura intensiva, tal es el caso de los residuos de las coberturas plásticas utilizadas en los invernáculos, cuya incidencia ambiental suele ser desestimada. Este tipo de materiales suele no contar con medidas adecuadas de disposición una vez que dejan de cumplir su función.

Por último, se considera relevante poder profundizar esta clase de estudios, incluyendo nuevos sitios de muestreo de agua superficial, así como la presencia de contaminantes en suelo.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado parcialmente por los proyectos: PIO 24220170100005CO (CONICET-UNLP) y PICT 2015-2778 (ANPCyT).

Referencias

- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. and Trussell, R.R. 1998. Eds. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed.; American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation: Washington, DC.
- Delgado, M.I., Hoang, C., Nguyen, H., Pederson, C. and Kanwar, R. 2011. Poultry manure and landscape slope effect on E. coli transport with surface runoff. 2011 ASABE Annual International Meeting. Louisville, USA. Paper Number: 1111347.
- Fernández, V., Dubrovsky Berenztein, N. y Marasas, M. 2014. Agrobiodiversidad en sistemas hortícolas familiares. *LEISA Revista de Agroecología*, 30 (1): 26-28.
- Gargoloff, N., Abbona, E. y Sarandón, S. 2010. Análisis de la racionalidad ecológica en agricultores hortícolas de La Plata, Argentina. *Rev. Bras. de Agroecología*, 5(2): 288-302.
- Pawliszyn, J. 2009. Handbook of solid phase microextraction. (Pawliszyn J. ed.), Chemical Industry Press of China. 406 pp.
- Xu, L., Basheer, C. and Lee, H.K. 2010. Solvent-bar microextraction of herbicides combined with non-aqueous field-amplified sample injection capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 1217 (39): 6036-6043.

ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN ESTACIONAL DE LA CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN LA CUENCA DEL RÍO JÁCHAL, SAN JUAN

Deidamia Paredes¹, Fabricio García¹, Sebastián Carrera¹, María C. González M.²

¹Intituto de Ciencias Básicas – FFHA – Universidad Nacional de San Juan

²Intituto de Geografía Aplicada – FFHA - Universidad Nacional de San Juan

Contacto: scarrera@ffha.unsj.edu.ar

Introducción

La ingestión permanente de aguas contaminadas por sales de arsénico origina Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), muy frecuente en numerosas regiones del país. Este elemento es una de las 10 sustancias químicas que la OMS considera más preocupantes para la salud pública, es una sustancia cancerígena para el hombre y ha sido clasificada en el Grupo 1 por la International Agency for Research on Cancer (IARC).

En la Argentina, la región afectada es una de las más extensas del mundo y comprende parte de las provincias de Córdoba, La Pampa, Santiago del Estero, San Luis, Santa Fe, Buenos Aires, Chaco, Formosa, Salta, Jujuy, Tucumán, La Rioja, San Juan y Mendoza. (INTI, 2009: 7)

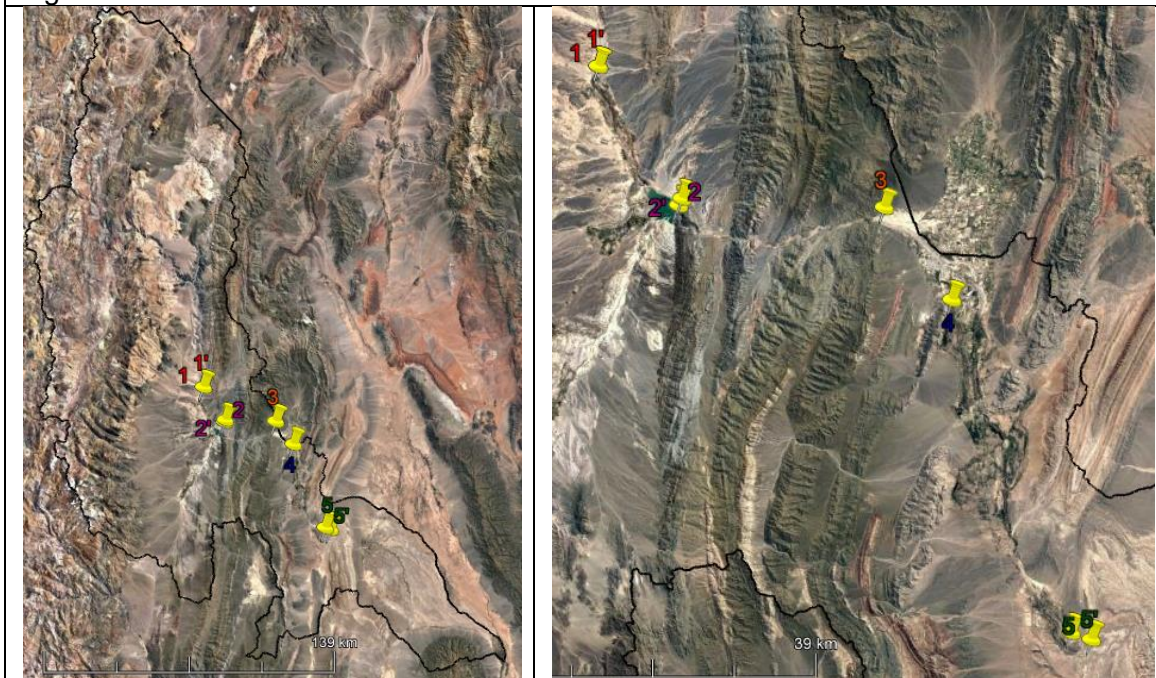
El origen de la contaminación con arsénico es natural, tanto en aguas superficiales como subterráneas; se debe a la actividad volcánica y posvolcánica de cordillera de Los Andes en el Cuaternario. En el primer caso las cenizas volcánicas trasladadas por los vientos conformaron la amplia distribución del loess en la llanura chaco-pampeana; mientras que, en el segundo caso se deben a fenómenos termales.

En el presente trabajo se realizó una evaluación y seguimiento de la concentración de arsénico en las aguas de la cuenca del río Jáchal, durante los periodos invernal (junio 2018) y estival (diciembre 2018). El agua en el área de estudio seleccionada es utilizada; tanto para consumo humano, como para agricultura-ganadería.

Resultados

La cuenca del río Jáchal en la provincia de San Juan, Argentina, presenta sus aguas contaminadas en forma natural con arsénico y boro; cuyo origen se asocia a fenómenos de termalimos posvolcánicos. A tal fin, para evaluar el arsénico se fijaron cinco sitios de muestreos: dos en la cuenca alta (1-1'; 2-2'), uno en la media (3) y dos en la baja (4; 5-5'), en margen izquierda o margen derecha del río; su localización se observa en la Figura 1.

Figura 1. Sitios de Muestreo



Fuente: Elaborado a partir de Google Earth Pro (12/03/2017)

Cabe destacar que, para la obtención de las muestras estivales se debió mover algunos metros tres de los sitios. Esto obedeció a razones de obras civiles (1), fuerte viento zonda que generaba olas que removían el material limoso de borde (2) e incremento de escurrimiento en este sector de río (5).

En la Tabla 1 se detallan los sitios de muestreos y las concentraciones de arsénico determinadas en los periodos ya mencionados. Las determinaciones en las muestras de arsénico se realizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Tabla 1. Concentraciones de Arsénico

N°	Sitios de Muestreo	Concentración As (ppb)	
		Invernal	Estival
1-1'	Río Blanco, margen izquierda/derecha, borde de pasarela Buena Esperanza aguas arriba	149,9508	217,582
2-2'	Embalse Cuesta del Viento, cerca de aliviadero	68,7734	60,775
3	Canal del Sur, margen derecha del R. Jáchal, RN 150	80,2542	87,531
4	Vertiente Agua Negra, Sector Norte	23,9983	14,519
5-5'	Río Jáchal, margen derecha, 800/3.300 m aguas arriba del río Tafín	30,3898	13,725

De los cinco puntos de muestreos, el de mayor concentración en las dos estaciones corresponde al Sitio 1-1' del río Blanco que desagua las zonas contaminadas; en el 2-2' los valores son menores por el efecto de dilución que generan las aguas de vertientes y arroyos iglesiasanos; en el 3 posee un leve incremento por evaporación y es la concentración que distribuye el sistema de riego del oasis de Jáchal a partir del dique derivador Pachimoco; en el 4 caen los valores por ser aguas de vertientes atermales que incorporan su caudal al río Jáchal y contribuye a disminuir los valores en el 5-5'.

Conclusiones

Los resultados observados en la zona del Río Blanco muestran una menor concentración de Arsénico durante el periodo invernal. Esto es debido a la presencia de aguas aflorantes en margen izquierdo del cauce, produciendo aumento de caudal y una consecuente disminución de la concentración por efecto de dilución.

Con respecto a los sitios de muestra, Embalse Cuesta del Viento y Canal del Sur se observan concentraciones casi similares en ambos períodos, debido a que no se produjo una variación en los caudales transportados.

La vertiente Agua Negra manifiesta incremento de caudal en época estival y esto hace que los valores en las concentraciones de arsénico en la zona del Jáchal se disminuyan en forma significativa.

Los valores límites para las aguas bebibles según la Organización Mundial de la Salud (OMS) es de 0,01 mg/L (10 ppb) y para el Código Alimentario Argentino (CAA) es de 0,05 mg/L (50 ppb). Comparando estos datos con los valores obtenidos podemos advertir que todos se encuentran por encima de lo sugerido por la OMS; mientras que si se lo hace con los del CAA, las muestras 4 y 5-5' están por debajo del límite y el resto 1-1', 2-2' y 3 se encuentran por encima de los niveles permitidos.

Referencias

- APHA – AWWA – WPCF. (1992). *Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Diaz de Santo.
- Dummer, T.J.B., Yu, Z.M., Nauta, L., Murimboh, J.D. and Parker, L. (2015). *Geostatistical modelling of arsenic in drinking water wells and related toenail arsenic concentrations across Nova Scotia, Canada*. Science of the Total Environment 505; 1248-1258.
- Fernández Turiel, J.L., Galindo, G., Parada, M.A., Gimeno, D., García Vallés, M. y Saavedra, J. (octubre 2005). *Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento*. Taller II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre Temas Actuales de Hidrología Subterránea y IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina; 1-.
- Hughes MF, Beck BD, Chen Y, Lewis AS, Thomas DJ. (2011). *Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective*. Toxicol Sci 2011; 123:305-32.
- INTI (mayo 2009). *Modelo de intervención para el abatimiento del Arsénico en agua de consumo*. Buenos Aires: INTI-Química.

Sección: 10 Química Ambiental, Seguridad e Higiene.

Remoción de As de aguas sintéticas y reales empleando coagulación química y electrocoagulación

Elizabeth G. De Seta^{1,2}; Jorge M. Meichtry²; Ayelen Angulo²; Bettina Marchisio¹; Luis E. Lan¹; Ayelen García^{1,2}; Fernando Reina²; César J. Espinosa^{1,2}; Facundo Stanicio²; Micaela Belmonte²; Alvaro Delfino²; Esteban Domingo³

¹Dpto. de Ciencias Básicas Unidad Química, ²Dpto. de Ingeniería Química, ³Dpto. de Ingeniería Civil, Facultad Regional Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional, Medrano 951 (C1179AAQ) C.A.B.A, Argentina. e-mail: egdeseta@frba.utn.edu.ar

Introducción

El arsénico es un elemento tóxico con numerosos efectos crónicos que incluyen lesiones en la piel, enfermedades cardiovasculares y diversos tipos de cáncer, siendo considerado el mayor caso de envenenamiento masivo en la historia [1,2]. El consumo de agua con arsénico es la principal fuente de exposición, habiendo establecido la OMS un límite máximo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

La coagulación química (CQ) es un método simple ampliamente utilizado para el tratamiento de arsénico en agua, con numerosos ejemplos de aplicaciones a nivel piloto y comercial; sin embargo, presenta el inconveniente de requerir una continua adición de reactivos, y de generar un gran volumen de residuos peligrosos que deben ser dispuestos de forma adecuada [3]. La electrocoagulación es una tecnología económica y simple que permite generar *in situ* coagulantes empleando ánodos de sacrificio, y no requiere un ajuste inicial del pH de la solución a tratar [4]. En este trabajo se comparan la CQ con diversos coagulantes basados en sales de Fe y Al con la EC con ánodos de Fe y Al para el tratamiento de soluciones sintéticas y reales conteniendo As.

Desarrollo experimental

Se trataron soluciones sintéticas de As(III) y As(V) ($[\text{As}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$), con una conductividad entre 0,5 a 2,5 mS cm^{-1} (ajustada con NaCl); también se trató un agua real proveniente de Rafaela (Santa Fé), que contenía 2 mg L^{-1} de As(V) a pH 8,6 y con $3,2 \text{ mS cm}^{-1}$ de conductividad. Los experimentos de CQ se realizaron en un equipo tipo Jar Test donde se adicionó la cantidad deseada de coagulante sólido y se ajustó al pH óptimo para cada coagulante (6 para $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 7 para FeCl_3 , 8 para policloruro de aluminio, PAC y 9 para FeSO_4) empleando $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Los experimentos de EC se realizaron en una celda de 250 cm^3 , con electrodos de Fe o Al de $28,6 \text{ cm}^2$ a una distancia de 1 cm. La tensión aplicada entre los electrodos varió entre 1,9 y 12 V. La concentración de As fue determinada por espectrofotometría empleando la técnica del azul de molibdeno.

Resultados y discusión

Las dosis mínimas de CQ para lograr una remoción completa de As(V) ($[\text{As}] \leq 10 \mu\text{g L}^{-1}$) fue de $0,25 \text{ g L}^{-1}$ para $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (relación molar As:Al 1:22) y para FeCl_3 (As:Fe 1:23), de $0,375 \text{ g L}^{-1}$ para FeSO_4 (As:Fe 1:37) y de $0,025$ para PAC (As:Al 1:5). Para As(III), las dosis mínimas requeridas fueron $0,5 \text{ g L}^{-1}$ para FeCl_3 (As:Fe 1:47) y para FeSO_4 (As:Fe

1:49), mientras que para $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ la remoción máxima fue de 28% con una dosis de 5 g L^{-1} (As:Al 1:160) y para PAC fue de 89% con una dosis de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ (As:Al 1:113), reflejando la menor eficiencia de la CQ (especialmente para las sales de Al) para As(III) [3], debido a su menor afinidad a los oxo-hidróxidos de Fe y Al. En los experimentos con agua real el CQ más eficiente fue el PAC, siendo necesaria una dosis mínima de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ para lograr una remoción de 90% (As:Al 1:101); esta menor eficiencia se debe a la presencia de carbonatos y silicatos, que inhiben la adsorción del As [5].

En los experimentos de EC con ánodos de Fe se obtuvo una remoción completa de As(V) y As(III) en 20 min con una corriente de 0,04 A (As:Fe 1:15) y una tensión entre 5,7 y 10 V, con un consumo eléctrico menor a $0,27 \text{ kWh m}^{-3}$, mientras que con los ánodos de Al se obtuvo una remoción completa de As(V) en 6 min con una corriente de 0,02 A (As:Al 1:1,6) y una tensión de 2,2 V, y una remoción de As(III) de 82% luego de 60 min a 0,02 A (As:Al 1:18), con consumos eléctricos de $0,02 \text{ kWh m}^{-3}$ para As(V) y $0,21 \text{ kWh m}^{-3}$ para As(III). En los experimentos con agua real con ánodo de Fe se obtuvo una remoción completa de As con una intensidad de 0,02 A en 60 min (As:Fe 1:70), con un consumo eléctrico de $0,19 \text{ kWh m}^{-3}$, mientras que con ánodo de Al fue necesario aplicar una intensidad de 0,10 A durante 60 min (As:Al 1:233), con un consumo eléctrico de 1 kWh m^{-3} . Los resultados con agua sintética y real indican que para ambos electrodos hay una inhibición por los componentes del agua real, reflejada en la mayor relación molar As:Fe y As:Al, siendo esta inhibición más marcada para el caso de Al; por otro lado, el consumo eléctrico con Fe es levemente inferior para el agua real por la menor tensión necesaria, lo que se debe a la mayor conductividad del agua real.

Conclusiones

El CQ más eficiente para remover As(V) de una solución sintética es el PAC, pero es fuertemente inhibido por componentes del agua real, siendo necesario aumentar 4 veces la dosis respecto de la requerida para la muestra sintética. Por otro lado, la EC con electrodo de Al es más eficiente que el PAC para la muestra sintética de As(V) al requerir una menor relación molar As:Al, lo que a su vez genera menos residuos, aunque no es eficiente para el agua real.

La EC con electrodo de Fe es la mejor opción para el tratamiento de soluciones sintéticas de As(III) y también para la muestra de agua real conteniendo As(V), presentando en ambos casos la menor relación molar necesaria para una completa remoción de As, y con un consumo eléctrico económicamente viable; si bien para el agua real se observa una cierta inhibición, es menor a la que puede apreciarse con la EC con ánodo de Al.

Referencias

- [1] M. F. Hughes, B. D. Beck, Y. Chen, A. S. Lewis, D. J. Thomas, *Toxicol. Sci.* 123(2) (2011) 305–332.
- [2] P. Sen, T. Biswas, *BMJ* 346 (2013), doi: 10.1136/bmj.f3625.
- [3] P. Mondal, S. Bhowmick, D. Chatterjee, A. Figoli, B. Van der Bruggen, *Chemosphere* 92 (2013) 157–170.
- [4] P. Song, Z. Yang, G. Zeng, X. Yang, H. Xu, L. Wang, R. Xu, W. Xiong, K. Ahmad, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 707–725.
- [5] J.-C. Hsu, C.-J. Lin, C.-H. Liao, S.-T. Chen, *Chemosphere* 72 (2008) 1049–1055.

EFFECTOS DE LA VARIACIÓN DE TEMPERATURA SOBRE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN

Bárbara Ciámpoli, Ana Paola Valencia, Andrea Saralegui, Susana Boeykens, Cristina Vázquez, Natalia Piol.

Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos (LaQuíSiHe), Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Av. Paseo Colón 850, C1063ACV CABA
barbiciampoli@gmail.com

10) Química Ambiental, Seguridad e Higiene

Introducción

Los efluentes industriales en general, contienen diversos tipos de contaminantes, que deben ser removidos hasta los límites admisibles para su disposición final. Para ello, una opción es la utilización de procesos adsorptivos. Esta operación provee un alto rendimiento y un considerable bajo costo. Por esto, el estudio de adsorbentes de bajo costo para remoción de metales es de gran interés, enfocando el objetivo no sólo en la importancia para el medio ambiente, sino también en las ventajas económicas de reducir los costos de una planta de tratamiento. Estos procesos pueden ser exotérmicos o endotérmicos según resulte el mecanismo de adsorción para cada par adsorbente-adsorbato. En adición, se debe considerar el rango de temperaturas de operación del tratamiento del efluente, que se ve afectado, por las condiciones del efluente a la salida del proceso y por la localización geográfica de la planta. La importancia del estudio de la temperatura, se debe a que el proceso de adsorción es en general un fenómeno exotérmico por lo que, una variación de temperatura daría lugar a una variación en la capacidad de adsorción. Sin embargo, la entalpía de este proceso suele ser muy baja, por lo que los cambios en este parámetro no lo afectarían significativamente. Pese a que la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de la temperatura, algunos autores han observado que en algunos casos se produce el fenómeno contrario (Manirethan 2018, Taraba 2018). Así resulta la necesidad de estudiar el efecto de la temperatura sobre los procesos adsorptivos para analizar así, cambios en los rendimientos en cuanto a remoción de contaminantes y su interacción.

En el presente trabajo se estudian los efectos que producen los cambios de temperatura sobre los procesos de adsorción de los iones plomo (II), cobre (II), fósforo (VI) y cromo (VI), presentes en forma individual o las combinaciones plomo+cobre y cromato+fósforo, sobre dolomita. La adsorción es actualmente reconocida como un efectivo y económico método para el tratamiento de aguas residuales manteniendo un efluente tratado con contenido de metales dentro de los límites dispuestos, destacando la ventaja que permite el uso de materiales que en muchos casos son considerados como desechos (Samudio 2016, Ruiz 2017, Boeykens 2017).

Los metales son altamente tóxicos no biodegradables y bioacumulables, todo esto conlleva al proceso de “biomagnificación” en la cadena trófica con consecuencias sobre individuos no directamente expuestos. El ion cobre (II), se emplea como abono y pesticida, alguicida en la depuración del agua y como conservante de la madera. El cromo es empleado en la industria ya que aporta resistencia a la corrosión; como sal de cromo (III) se emplea para el curtido del cuero sin embargo en sus efluentes es posible encontrarlo como cromo (VI). El plomo (II) es utilizado en la fabricación de pilas, pigmentos, pinturas, en la industria petroquímica. El fosfato, es el nutriente limitante en los cuerpos de aguas. Un aumento en sus niveles, a través de las actividades domésticas, agrícolas e industriales da lugar a la alteración en las proporciones de nutrientes originando la aceleración de la eutrofización del medio receptor (Liu, 2008).

En los sistemas naturales existen en simultáneo varios contaminantes, lo que hace diferente su comportamiento en solución dependiendo del otro contaminante presente en el sistema ya que sus efectos pueden ser tanto sinérgicos o antagónicos. Las interacciones competitivas de iones a menudo controlan su biodisponibilidad y su movilidad, lo que se convierte en un reto agregado a la hora de tratar alternativas para la remoción de los metales (Acuña 2017, Ruiz 2017).

La dolomita es una roca calcárea con alta capacidad de remoción, demostrada en trabajos previos de nuestro grupo. Dicho material es obtenido de las canteras de Córdoba, Argentina y fue empleado como adsorbente.

Desarrollo

Se utilizaron soluciones diluidas de plomo (II) (200 y 400 mg/L), cobre (65 y 130 mg/L), cromato (20 y 40 mg/L) y fosfato (30 y 60 mg/L). Y las mezclas equimolares respectivas a aniones y cationes.

Para la dolomita, el tratamiento previo fue el lavado, secado y posterior tamizado, seleccionándose tamaños de partículas de entre 53-74 μ m.

Se tomaron 50 cm³ de la solución deseada y se contactan en un reactor tipo batch con la cantidad de adsorbente según corresponda, Se dejaron durante 24 horas en agitación continua a 200 rpm y temperatura constante, dentro de una heladera, dentro de una estufa o a temperatura ambiente.

La determinación de fósforo se realizó por el método del SnCl₂ (APHA 4500P) por espectrofotometría UV-Visible (ZELTEC, ZL 5000). La determinación de los otros iones se realizó por Espectrometría de Absorción Atómica (XplorAA GBC) llama aire-acetileno a 357.9 nm (APHA 3111B).

Con los valores de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas, la variación de la entalpía (ΔH) de adsorción y la variación de la entropía (ΔS) de adsorción fue calculada mediante el empleo de la ecuación de Van't Hoff.

Resultados

Se puede observar el aumento de la adsorción de cobre con la temperatura en los diferentes sistemas. La presencia de plomo produce un efecto competitivo a bajas

temperaturas, no así a temperaturas altas. Para cromo la adsorción resultó muy baja sin observarse ningún efecto significativo por la modificación de la temperatura. La adsorción de fósforo aumentó significativamente con la temperatura, no resultando afectado por la presencia de cromo en el sistema. Para el caso del plomo, a los niveles estudiados, en forma individual, fue adsorbido en su totalidad. Sin embargo, cuando el cobre estaba presente de forma equimolar (concentraciones bajas) en el sistema, la adsorción de plomo disminuyó solo a altas temperaturas; pero cuando se mantuvo la proporción a altas concentraciones, la adsorción de plomo disminuyó significativamente y aumentó con el aumento de la temperatura.

Conclusiones

La temperatura resultó ser un parámetro muy importante a considerar a la hora de tomar decisiones sobre la implementación de un sistema de tratamiento ya que afecta significativamente el proceso de adsorción de los contaminantes y por lo tanto su eficiencia.

Referencias:

Acuña Alfonso, A. "Efecto del pH, la fuerza iónica y la concentración de interferentes en la remoción de oxoaniones, presentes en aguas residuales". Tesis de Maestría en Ingeniería Sanitaria, FI, UBA, 2017.

Boeykens, S. P.; Piol, M.N.; Samudio Legal, L.; Saralegui, A.B.; Vazquez, C. "Eutrophication decrease: Phosphate adsorption processes in presence of nitrates", *Journal of Environmental Management*, (203), 888-895, 2017.

Liu, J.; Goyer, R. A. and Waalkes, M. P. "Toxic effects of metals". En: Casarett and Doull's. "Toxicology. The Basic Science of Poisons". 7th edition. Curtis D. Klaasen. New York - Mc Graw - Hill. 2008.

Manirethan, V., et al., Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of heavy metals from aqueous solution by melanin nanopigment obtained from marine source: *Pseudomonas stutzeri*. *Journal of Environmental Management*, 2018. 214: p. 315-324.

Ruiz Paternina, E "Evaluación de alternativas sostenibles para tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados" Tesis de Maestría en Tecnologías Urbanas Sostenibles, FI, UBA, 2017.

Samudio Legal, L. "Procesos de Adsorción para la reducción del contenido de Fosfatos y Nitratos" Tesis de Maestría en Ingeniería Sanitaria, FI, UBA, 2016.

Taraba, B. and P. Bulavová, Adsorption enthalpy of lead(II) and phenol on coals and activated carbon in the view of thermodynamic analysis and calorimetric measurements. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018. 116: p. 97-106.

REMOCIÓN DE ARSÉNICO Y NÍQUEL EMPLEANDO MACRÓFITAS

Gabriela Montaña Heredia, Cristina Vázquez, Natalia Piol.

Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos (LaQuíSiHe), Facultad de Ingeniería,
Universidad de Buenos Aires, Av. Paseo Colón 850, C1063ACV CABA
gabrielagmh@gmail.com

10) Química Ambiental, Seguridad e Higiene

Introducción

El término macrófitas proviene del vocablo macro (grande) y phyton (planta-vegetal), se usa para describir a plantas visibles y observables a simple vista. Dentro de ellas se encuentran las macroalgas, las pteridofitas (musgos y helechos amoldados a la existencia hídrica), y las angiospermas. Cuando se encuentran presentes en cantidad regulada tienen desempeñan un rol importante en la circulación de los nutrimentos presentes en los medios acuáticos, son capaces, a través de su proceso fotosintético, de agregar energía como materia orgánica y absorben nutrientes del agua en forma de fósforo y nitrógeno. Sin embargo una presencia excesiva puede ocasionar prejuicios en otros ecosistemas naturales, desplazando la flora y fauna acuática nativa, provocando graves problemas de índole económica, ecológica y de salud pública. En este sentido, las macrófitas pueden ser consideradas como plaga o maleza ya que cuando llegan a un medio acuático, inicialmente no causan problemas sino que se adaptan sin competencia. Luego, se multiplican rápidamente en su nuevo medio y si la población resulta superior al 35% de la superficie del agua causa desequilibrios importantes en el ecosistema y por lo tanto en el medio ambiente. Además, pueden causar grandes problemas al interferir con actividades como la navegación, la pesca, la recreación y las actividades agrícolas.

La Environmental Protection Agency (EPA) denomina plaga a la aparición masiva de seres vivos de la misma especie que puede resultar dañino para la salud o el medioambiente, en cambio se puede utilizar el término maleza para las plantas de rápido crecimiento que pueden ser invasivas y por lo tanto perjudiciales e indeseables en determinados lugares o en cierto tiempo (EPA 2016).

En este sentido, las macrófitas pueden ser consideradas como plaga o maleza ya que cuando llegan a un medio acuático, inicialmente no causan problemas sino que se adaptan sin competencia multiplicándose rápidamente en su nuevo medio transformándose en plaga (EPA 2016; INTA 2016; Australian Government 2016).

Según el hábito de crecimiento existen distintas clases de macrófitas: 1) las sumergidas, donde los órganos reproductivos y fotosintéticos están adaptados bajo el agua. 2) las flotantes que tienen hojas y flores sobre la superficie del agua y la raíz sobre el sedimento o

libre bajo el agua y 3) las emergentes que tienen las estructuras reproductivas por encima de la superficie del agua (Ramos et al., 2013).

Dada la importancia ambiental y para la salud pública del níquel y el arsénico, se estudió su factibilidad de remoción de aguas residuales con los residuos de las malezas. Para ello, se emplearon como adsorbentes, biomásas secas de cinco especies macrófitas autóctonas de la flora acuática de nuestro país: *Azolla pinnata*, *Lemna minor*, *Salvinia molesta*, *Limnobium leavigatum* y *Pistia stratiotes*.

Desarrollo

Las plantas acuáticas utilizadas fueron seleccionadas de distintos cuerpos de agua naturales de la provincia de Buenos Aires. Argentina. Los lugares elegidos fueron:

- el Río Talavera, Zarate (33°54'S y 58°55'W);
- la laguna de Chascomús (35°33'11.4"S 58°03'39.5"W);
- la laguna Vitel (35°32'15.5"S 58°09'35.8"W);
- la laguna del Burro (35°41'34.5"S 57°57'02.5"W); y
- laguna Adela (35°40'02.8"S 58°02'12.0"W).

Se procedió a la extracción manual hasta obtener la cantidad adecuada para todos los ensayos; otras se recolectaron con una red. En ambos casos, se escurrieron y se almacenaron en bolsas plásticas para su traslado al laboratorio. En un lapso menor a las 48hs, las distintas especies fueron separadas de materiales extraños, lavadas con agua de grifo, y seleccionadas por su tamaño y estado general. Las muestras recolectadas fueron lavadas con agua corriente para eliminar todos los sedimentos incorporados, insectos y cualquier tipo de impureza; luego fueron secadas al sol para evitar la putrefacción. Posteriormente se procedió a un segundo lavado que se realizó con agua destilada. Para el secado se colocaron en estufa a 60°C hasta peso constante aproximadamente un lapso de 48hs.

La determinación de arsénico se realizó por fluorescencia de rayos X con geometría de reflexión total empleando un espectrómetro S2 PICOFOX, BRUKER (Alemania) con tubo de Molibdeno con potencia máxima de 50W, detector tipo SDD con área de 10mm² y resolución de 160 eV. La cuantificación se llevó a cabo por el método de estándar interno, utilizando una solución de cobalto de 1 mg/L a partir de una solución patrón de 100 mg/L.

La determinación de níquel se realizó por Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) empleando el espectrofotómetro de absorción atómica GBC-XplorAA 2017, mediante la directa aspiración de las muestras en una llama de aire-acetileno según las condiciones recomendadas por el fabricante. Se empleó una lámpara de deuterio para corrección del ruido de fondo, una lámpara de cátodo hueco (marca GBC) y las lecturas se realizaron a la longitud de onda característica $\lambda_{Ni} = 232,0\text{nm}$.

Resultados

De los estudios realizados, para arsénico, se obtuvo que la mayor capacidad de remoción de arsénico se obtuvo para la especie *Azolla pinnata* con un valor de 0,119 mg de As/g de

adsorbente cuando se emplearon 0,5 g de biomasa. En todos los casos para los cuales se observó remoción de arsénico, cuando se aumentó la biomasa seca empleada se obtuvo menor capacidad de adsorción debido a que no se ocuparon todos los sitios activos y por lo tanto, se adsorbió menor proporción de arsénico.

Para el caso de la remoción de níquel, se obtuvo un 99,97% de remoción con la especie *Azolla pinnata* seguida del 91% de remoción con la especie *Salvinia molesta*; para las otras tres biomásas estudiadas, la remoción de níquel resultó menor que el 37,87%. La capacidad de adsorción de níquel resultó mayor para la especie *Azolla pinnata* con un valor de 1,28 mg de Ni/g de adsorbente cuando se emplearon 0,5 g de biomasa. Este valor se redujo a la mitad cuando la biomasa se aumentó al doble. Para la *Salvinia molesta* los valores de capacidad de adsorción de níquel resultaron algo inferiores a los de *Azolla pinnata* pero con la misma tendencia.

Conclusiones

Para arsénico, la *Azolla pinnata* podría ser empleada como adsorbente aunque deben continuarse los estudios de dosaje y podrían modificarse la superficie con el fin de mejorar la eficiencia de remoción. Para la remoción de níquel, tanto la *Azolla pinnata* como la *Salvinia molesta* podrían ser empleadas para su remoción.

Finalmente, se logró encontrar una posible utilidad a los residuos de malezas, empleando las plantas acuáticas muertas como biomasa capaz de adsorber metales pesados, pudiendo a largo plazo utilizar éste método de bajo costo en comunidades de bajos recursos.

Por último, se lograría minimizar el impacto negativo a la salud y el ambiente de los residuos generados por las malezas y debido a la disminución de contaminantes que podrían ser vertidos en caso de que el efluente no tuviera tratamiento. Por lo tanto, se logra un proceso sustentable con el empleo de material renovable y la consecuente disminución de residuos a disponer.

Referencias:

Australian Government (2016). Weeds in Australian. <http://www.environment.gov.au/biodiversity/invasive/weeds/weeds/what.html>. Fecha de visita 10/07/2016

EPA Environmental Protection Agency U.S. (2016). Pesticide Registration Manual: Cap 1 - Espinas C, Bibja D, Del Rosario A y Watanabe F (1979). Environmental conditions affecting azolla growths. *Greenfields*, 9:20-28

INTA (2016) <http://inta.gob.ar/documentos/malezas-en-plantaciones-citricas-caracteristicas-y-metodos-de-control>. Fecha de visita 07/07/2016

Ramos C, Cardenas N y Herrera Y (2013). Caracterización de la comunidad de Macrófitas acuáticas en lagunas del Páramo de La Rusia (Boyacá-Colombia). *Revista Ciencia en Desarrollo*, Vol. 4 No. 2 ISSN 0121-7488, pp. 73-82

Presencia del herbicida glifosato en diferentes localidades de la Provincia de Chaco

Micaela Cruz², Florencia Mallou², María Paz González³, Y. El Kassisse⁴, Ángeles I. Rodríguez², Sergio Hanela⁴, Igor Moundiroff², Pablo E. Rosi¹, María Alcira Trinelli^{1,2}

¹Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Buenos Aires, Argentina.

²CONICET-Universidad de Buenos Aires, Instituto de Geocronología y Geología Isotópica- CONICET (INGEIS), Buenos Aires, Argentina.

³Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Ciencias Geológicas, Buenos Aires, Argentina.

⁴Instituto Nacional del Agua, Centro de Tecnología del Uso del Agua, Ezeiza, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

E-mail: malcira@gmail.com

INTRODUCCIÓN:

De la mano del pujante crecimiento de cultivo de soja en la República Argentina en los últimos 30 años, también fue muy significativo el uso de plaguicidas para el control de malezas y plagas. Con el avance de la industria química, se desarrollaron diferentes familias de herbicidas que se convirtieron en la principal herramienta de los productores agropecuarios, siendo el glifosato el más consumido.

Con el paso de los años, el empleo de glifosato aumentó, extendiéndose a diversos tipos de cultivo y con él comenzaron a registrarse cambios en los patrones de enfermedades en cada zona afectada^[9º Encuentro de pueblos fumigados; 17 y 18 de marzo de 2018; Cazón, Provincia de Buenos Aires].

El objetivo principal del proyecto que enmarca este trabajo es relevar la calidad de vida de las poblaciones afectadas por el uso indiscriminado e incorrecto de glifosato. En pos de ello, se realizaron dos campañas en 2017 y 2018, siendo Fuerte Esperanza y Sáenz Peña los lugares de muestreo.

MÉTODOS:

7 muestras de suelo se recolectaron de las localidades de Fuerte Esperanza y Sáenz Peña. La recolección se siguió por el método de cuarteo en bandeja plástica y recolección en bolsas con cierre flecho.

De inmediato fueron refrigeradas hasta su llegada al laboratorio en Buenos Aires donde se freezaron hasta el día del análisis.

Se separó una fracción representativa de cada muestra para llevar a estufa a 65C hasta que se encuentre seca. Luego, el tamaño de muestra seca se homogeneizó en mortero, se realizó por malla 80 para finalmente pesar 1 gramo de cada una en tubo falcon de 15



ml. Allí se adicionó un volumen de KOH 0,6 M. Se agitó un tiempo para luego centrifugar. Parte del sobrenadante se recolectó y se neutralizó con HCl (c).

Los extractos se analizaron por cromatografía iónica de aniones. En todas las muestras se encontró y cuantificó glifosato, siendo el mayor de los valores encontrados en Agua Terai de 2,22 mg/kg.

CONCLUSIONES:

El avance del monocultivo en la República Argentina ha llevado al uso de grandes cantidades del herbicida glifosato, no sólo para el cultivo de la soja y del algodón principalmente, sino que también se le han dado diversos usos tales como limpieza de carreteras, y como insecticida en lugares donde no hay cultivos.

Es alarmante que se encuentre glifosato en cualquier muestra de suelo que se tome ya que no hay niveles regulados, y también en sedimentos del río, ya que se convierte en un factor de dispersión y eso produce como consecuencia, que la contaminación llegue a lugares muy alejados del sitio de aplicación.

REFERENCIAS:

- Botero-Coy, A. M., Ibáñez, M., Sancho, J. V, & Hernández, F. (2013). Improvements in the analytical methodology for the residue determination of the herbicide glyphosate in soils by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Journal of Chromatography. A*, 1292, 132-41. doi:10.1016/j.chroma.2012.12.007
- Carl J. Miles and H. Anson Moye. Extraction of Glyphosate Herbicide from Soil and Clay Minerals and Determination of Residues in Soils. *J. Agric. Food Chem.* 1988, 36, 486-491

TRANSFORMACIÓN DEL β -SITOSTEROL PARA SU USO COMO TENSOACTIVO EN FORMULACIONES DE AGROQUÍMICOS

Carlos Ojeda, Diego Grassi, Romina Pessagno, Alicia Fernández Cirelli

Cátedra Química Orgánica de Biomoléculas. Centro de Estudios Transdisciplinarios del Agua. Instituto de Investigaciones en Producción Animal. Facultad de Ciencias Veterinarias. Universidad de Buenos Aires. Av. Chorroarín 280 Buenos Aires - Argentina - C1427CWO. carlosojeda@fvvet.uba.ar

Introducción

En líneas generales, los agroquímicos son formulados en base a un principio activo, una serie de coadyuvantes y excipientes. Los coadyuvantes son habitualmente moléculas con propiedades tensioactivas que permiten aumentar la eficiencia en la penetración del agente biocida^{1,2}. Sin embargo, estos tensioactivos son muchas veces el componente más tóxico de la formulación³. Es por ese motivo que en los últimos años la búsqueda de nuevos tensioactivos que sean más eficientes y amigables con el ambiente ha adquirido una gran relevancia⁴.

En trabajos previos, este grupo ha investigado la utilización de tensioactivos naturales como coadyuvantes⁵. Un ejemplo de ello ha sido la utilización de saponinas, glicósidos naturales cuya aglicona tiene estructura esteroidea o triterpénica. Las saponinas han dado buenos resultados, pero una dificultad encontrada fue que a escala industrial son poco abundantes y de difícil obtención.

El presente trabajo estudia la modificación química de una molécula no tensioactiva, pero ampliamente disponible en la naturaleza como el β -sitosterol, para transformarla en otras con propiedades tensioactivas similares a los compuestos ensayados previamente como las saponinas, con el objetivo de poder utilizarlos como posibles tensioactivos en formulados agroquímicos.

Resultados

El β -sitosterol es un fitosterol insoluble en agua que en su carbono 3 presenta un grupo funcional hidroxilo y una insaturación entre los carbonos 5 y 6. Para transformarlo químicamente se procedió a realizar una oxidación en medio básico con permanganato de potasio. La relación utilizada fue de 3 moles de KMnO_4 por cada mol de β -sitosterol. Se obtuvo un producto soluble en agua que presenta una CMC de 133,2 mM, una γCMC de 42,4 mN/m y un pC_{20} de 1,323. Comparado contra ensayos que el grupo de investigadores han realizado con la saponina, se observa que el valor de CMC es muy alto, reflejando que en la transformación química el β -sitosterol sufrió una oxidación importante que lo llevó a productos de un alto grado de polaridad. Por otra parte su valor de γCMC es mucho más bajo lo cual es una condición deseable en un tensioactivo.

Conclusiones

Es posible utilizar estructuras químicas naturales más amigables con el ambiente como coadyuvantes en formulaciones de agroquímicos. El objetivo buscado es facilitar la incorporación del principio activo. El equipo logró obtener una molécula tensioactiva a partir de una que no lo era, realizando transformaciones químicas sencillas. Nuestros próximos ensayos variarán el grado de oxidación y estudiarán las propiedades interfaciales de los productos y su utilización en formulaciones reales.

Referencias

1. Castro, M.J.L., Ojeda, C. and Fernández Cirelli, A.: Advances in surfactants for agrochemicals. Environ Chem Lett. 12 (2014) 85-95.



2. Castro, M.J.L., Ojeda, C. and Fernández Cirelli, A.: Surfactants in Agriculture, in: Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J. and Robert, D. (Ed.), Green Materials for Energy, Products and Depollution. Environmental Chemistry for a Sustainable World, Netherlands Springer (2013) 3 287-334.
3. Mesnage, R., Defarge, N., Spiroux de Vendômois, J., Séralini, G.E.: Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits. Food Chem Toxicol. 84 (2015) 133-153.
4. Intiso, A., Miele, Y., Marchettini, N., Proto, A., Sánchez-Domínguez, M., Rossi, F.: Enhanced solubility of trichloroethylene (TCE) by a poly-oxyethylene alcohol as green surfactant. Environmental Technology & Innovation 12 (2018) 72-79.
5. Pessagno R.C., Ojeda C.A., Pedraza, C., Castro, M.J.L.; Fernández Cirelli A.: Saponinas y octil β -D-glucopiranosido: tensioactivos amigables con el ambiente como alternativa de coadyuvantes en formulaciones de glifosato. Anales de la Asociación Química Argentina. 1 (2018) 49-56.

Evaluación fisicoquímica de la acidificación y calidad del agua mediante variables ambientales e impactos en la ictiofauna del Manglar de Cojimíes.

Blga. Jennifer Castro-Delgado¹, Blga. Camila Díaz Mora, Dr. David Jesús-Villareal de la Torre¹

Autor corresponsal email: roxagosto1995@gmail.com

RESUMEN: Las escalas de los niveles de contaminación del Manglar de Cojimíes se debe directamente a descargas de afluentes de piscinas camaroneras y agua residual, provocando directamente degradación del ecosistema, localizado en la provincia de Manabí, ocasionando reducción en los niveles de oxigenación que pueden ser perjudiciales a especies marinas e incluso provocan la muerte de estos organismos. El presente ensayo se realizó durante los meses de julio a octubre en el año 2018, con el propósito de determinar parámetros fisicoquímicos del estado en que se encuentra la calidad del agua mediante variables ambientales e impactos que inciden en la ictiofauna y aguas internas del manglar. Para este estudio se consideró parámetros fisicoquímicos como (pH, °C, Salinidad, DQO, DBO_5 , Cl^- , $(NO_2)^{-1}$, $(SO_4)^{-2}$, $(PO_4)^{-3}$, NH_4^+ , Alcalinidad, Sólidos disueltos totales, DT, Hidrocarburos totales y Tensoactivos); se establecieron zonificaciones de 10m², obteniendo muestras mediante el método compuesto con sus respectivos puntos de coordenadas. Los valores obtenidos se compararon con normativas ambientales vigentes actualizadas, por tanto, estos análisis ayudaron a evaluar la calidad de este espejo de agua que se podría encontrar en riesgo por motivo de desechos químicos generados por distintos factores. En los resultados se encontraron valores elevados en dureza total con un promedio máximo de 7050mg/l, en DBO_5 de 78mg/l y para Sólidos totales disueltos con 44556.52 mg/l, indicando una temperatura de 28.5 con un pH neutro de 7; mientras respecto a rangos permisibles para cuantificar tensoactivos e hidrocarburos totales, éstos no sobrepasaron los valores establecidos por la legislación internacional, por tanto, mediante estos parámetros se convalidó que no existen trazas de acidificación dentro de este espejo de agua que generen impactos progresivos a la ictiofauna, los mismos que se mantienen en óptima calidad, durante la presente prospección realizada durante esa fecha de monitoreo del área.

Palabras claves: Parámetros fisicoquímico, calidad del cuerpo de agua, impactos, normativas ambientales, ictiofauna.

Physico-Chemical evaluation of acidification and water quality through environmental variables and impacts on the ichthyofauna of the Cojimíes mangrove swamp.

ABSTRACT. The scales of the levels of contamination of the mangrove of Cojimíes is directly due to discharges of tributaries of shrimp pools and residual water, causing directly degradation of the ecosystem, located in the province of Manabí, causing reduction in the levels of oxygenation that can be detrimental to marine species and even cause the death of these organisms. This essay was carried out during the months of July to October in the year 2018, with the purpose of determining physicochemical parameters of the state in which the water quality is found by means of environmental variables and impacts that

affect the Ichthyofauna and waters Internal mangrove. For this study, physicochemical parameters were considered as (pH, °c, salinity, DQO, DBO_5 , Cl^- , $(NO_2)^{-1}$, $(SO_4)^{-2}$, $(PO_4)^{-3}$, NH_4^+ , alkalinity, Total dissolved solids, DT, total hydrocarbons and surfactants); zoning of 10m² was established, obtaining samples by means of the composite method with their respective coordinates points. The obtained values were compared with current environmental regulations, therefore, these analyses helped to evaluate the quality of this water mirror that could be found at risk due to chemical waste generated by different factors In the results, high values were found in total hardness with a maximum average of 7050mg/L, in DBO_5 of 78mg/l And for total dissolved solids with 44556.52 mg/l, indicating a temperature of 28.5 with a neutral pH of 7; while respect to permissible ranges for quantifying surfactants and total hydrocarbons, they did not exceed the values established by international law, therefore, by means of these parameters it was validated that there are no traces of acidification Within this mirror of water that generate progressive impacts to the Ichthyofauna, the same ones that are maintained in optimum quality, during the present prospection realized during that date of monitoring of the area.

Keyword: Physicochemical parameters, water body quality, impacts, environmental regulations, Ichthyofauna.

INTRODUCCIÓN

El manglar es un ecosistema complejo, rico y muy diversos, localizados en zonas tropicales y subtropicales, debido a que son susceptible a las temperaturas altas (Morales et al., 2014). La importancia de esta zona radica en su función protectora del litoral con una influencia relevante del régimen de mareas y una gran riqueza de intercambio de nutrientes a través de sus dos bocas conectadas con el Pacífico y ubicadas en la parte norte del mismo (Bravo, 2015).

El ambiente de los manglares son sistemas únicos en su género, ya que albergan una amplia gama de especies botánicas y zoológicas, debido a sus sedimentos fangosos o arenosos (Campos, 2016). El clima, la naturaleza del sustrato y las propiedades fisicoquímicas de los sedimentos, permite determinar el crecimiento, el desarrollo y la productividad del ecosistema del

manglar, permitiendo así, el mantenimiento de las características únicas del mundo (Francis, 2014).

(Fischlin et al., 2007), indica que el ambiente marino, son uno de los grandes componentes del ecosistema, ya que en ella se desarrollan procesos físicos, químicos, biológicos y ecológicos. Uno de los papeles más fundamental es la preservación de la calidad del agua del manglar, debido a la habilidad de trasladar nutrientes esenciales, permitiendo ser un factor clave en el mantenimiento de altos rendimientos pesqueros (Morales et al., 2014).

Debido al calentamiento global, la acidificación de los océanos han incrementado, logrando impactos en los manglares, que han afectado en su biología muchas especies que habitan en este ecosistema como la tasa de crecimiento, la capacidad reproductiva, la composición de especies, el crecimiento

estructural del bosque y la expansión a otras zonas del manglar (IPCC, 2002). Son causada mediante los niveles altos de CO_2 atmosféricos, ya que se disuelven dentro del mar, provocando cambios químicos del agua que actualmente son conocidos y anticipado, aunque el aumento de la temperatura del agua permite reducir la solubilidad del CO_2 , a medida que el pH y el carbonato del agua del mar sigue descendiendo, afectando a las conchas o esqueletos a base de carbonato de calcio, provocando que muchas de estas especies puedan migrar, adaptarse, evolucionar o incluso morir (Laffoley, Baxter, Turley, Jewett, & Lagos, 2017).

Por lo tanto, la acidificación marina podría afectar tanto a los procesos físicos, químicos y biológicos en los manglares (Doney et al., 2009). La evaluación sobre la calidad del agua mediante las variables ambientales, se miden por ciertas limitaciones de concentraciones fisicoquímicas y también de estándares de calidad que son establecidos por organizaciones que monitorean el estado del agua o acuerdos establecidos (Kowalkowski, Radoslaw, Jacek, & BogusÅ, 2006). La alcalinidad, la dureza y el pH son propiedades químicas del agua que a ayudar a controlar los futuros impactos de estos ecosistemas de manglar y sus organismos que habitan en él, ya que han sufrido de impactos antropogénicas (Consejo de Europa).

Por ende, la reducción del pH, han afectado a la solubilidad química, la disposición de nutrientes, la descomposición de materia orgánica y alteraciones en la calidad de agua en los

estuarios asociados en sus ecosistemas (IPCC, 2002).

En Ecuador existen estudios realizados sobre la acidificación y la calidad del agua de esta biota y han demostrado cierta degradación en las zonas costeras, por motivo del incremento de vertimientos industriales, explotaciones agrarias, introducción de material químicos, físicos y biológicos que degrada la calidad del agua y afectan en si a los organismos que habitan en ella, como los que lo consumen (Gómez & Vicente, 2012). Por ende, la preservación de la fauna de las actividades que realizan para mantener la vida natural de los ecosistemas asociados, como la reproducción, supervivencia, crecimiento de organismos y aprovechamiento de especies bioacuáticos como es en el caso de la pesca y acuicultura son muy importante (TULAS, 2002).

En los impactos que afecta la acidificación en los estuarios o manglares se encuentran correlacionadas con los estados de variación del ciclo de vida marina y sus principales procesos biológicos (Dupont, Dorey, & Thorndyke, 2010). Afectando a las pesquerías, comercialización de sus recursos, la acuicultura, entre otros (Constanza et al., 2013). Incluyendo los organismos planctónicos, bentónicos con estructuras calcáreas (equinodermos, crustáceos y moluscos) (Fischlin et al., 2007).

Las afectaciones ambientales que más remarcan son la pérdida de la biodiversidad del ecosistema del manglar, la variación en los regímenes hidrológicos en la calidad del agua y son generados por la proliferación de la

utilización de químicos que son necesarios para la actividad camaronera y conllevan a la contaminación de los suelos y agua, presentando alto contenido de materia orgánica y nutrientes muestra baja presencia de oxígeno disuelto perjudicando aún más la calidad en las aguas costeras, ya que en la mayoría están amenazados (Andrade Palma, 2013).

(Rosales, 1995), señaló, que las actividades camaroneras han provocado un rápido agotamiento en los recursos del manglar, generando el deterioro en el balance ecológico del sistema estuario dentro de las áreas del Manglar y la pérdida de las pesquerías costeras. Ya que el agua es un disolvente universal, y es indispensable tanto en la vida acuática como al ser humano y animal (Sánchez, 2011).

Por lo tanto los hidrocarburos totales de petróleo son muy perjudicial en la calidad del agua y causan un ecosistema tóxico para los organismos acuáticos que habitan en este medio, ya que este compuesto acumula fracciones de sedimentos pesados que afectan a los peces y los demás organismos que se alimentan en el fondo (ANAKP, 2012), y por ende los tensoactivo producen el mismo efecto al medio alterando el ecosistema y generando una toxicidad con respecto a la calidad del agua provocando la reducción de los niveles de oxígeno (Jiménez Díaz, 2009).

Este trabajo tiene como objetivo la determinación de los parámetros fisicoquímico del estado que se encuentra la calidad de agua mediante las variables ambientales y los impactos que degradan la ictiofauna en el Manglar de Cojimíes. Estos resultados permitirán obtener

conocimiento qué estado se encuentra el agua de este manglar y los organismos acuáticos que habitan en él, ya que es importante en la pesquería.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio.

El presente estudio se llevó a cabo en la provincia de Manabí-Cojimíes dentro de la zona del manglar de Cojimíes, teniendo en cuenta las diversas áreas monitorea a realizar la investigación dentro de este ecosistema, la cual nos trasladamos hasta el manglar denominado “La Lagartera”, en donde se realizó la toma de muestra de agua para proceder a cuantificar los parámetros.

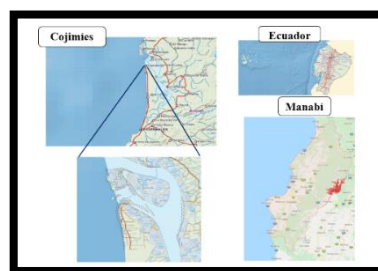


Figura 1: Ubicación de la zona de monitorea de la toma de agua.

En la zona del manglar denominado “La Lagartera” es una zona altamente productiva de concha, cangrejos, moluscos, vegetación y algunas especies de peces y por ende este ecosistema del manglar se encuentran rodeados de piscinas camaroneras o criaderos en la que desembocan sus aguas hacia el manglar, provocando alteraciones en el ecosistema marino. Las tomas de muestra se realizaron el 16 de julio hasta el 22 de octubre del 2018, considerando época seca, el área de donde se obtuvieron las muestras está siendo constantemente influenciada por las altas y bajas de

mareas y la permanencia de las piscinas camarones dentro de los manglares.

Preservación y procedimientos analíticos de las muestras. La obtención de muestras se zonificó en cada una de las estaciones descritas en la siguiente tabla (Tabla 1).

ESTACIONES	COORDENADAS
Estación 1	Lat.: 0° 23.486' N Long: 80° 1.219' O Lat.: 0° 23.357' N Long: 80° 1.392' O
Estación 2	Lat.: 0° 23.336' N Long: 80° 1.390' O Lat.: 0° 23.485' N Long: 80° 1.4059' O
Estación 3	Lat.: 0° 22.927' N Long: 80° 0.652' O Lat.: 0° 38.300' N Long: 80° 0.1256' O
Estación 4	Lat.: 0° 38.275' N Long: 80° 0.1429' O Lat.: 0° 22.978' N Long: 80° 0.1546' O
Estación 5	Lat.: 0° 21.474' N Long: 80° 1.28' O Lat.: 0° 21.489' N Long: 80° 1.288' O
Estación 6	Lat.: 0° 21.489' N Long: 80° 1.282' O Lat.: 0° 23.654' N Long: 80° 1.468' O

Tabla 1: Coordenadas de las estaciones de las tomas de muestreo.

Recolección y preparación de las muestras obtenidas.

En la recolección de muestra se realizó in-situ; se zonificó y delimito las áreas de recolección y se tomaron las coordenadas de los puntos de referencia del área, una vez obtenidos estos puntos se midió el pH y la temperatura del agua utilizando el multiparámetro obteniendo las muestras en botellas de vidrio de 1lt previamente esterilizado para luego ser enjuagadas con el agua del mismo origen (analito), se recolectaron alrededor de 13 variables en 8 analitos, con una variación espacio temporal de 13 semanas; lo que significa 1 muestra semanal para determinar los parámetros fisicoquímicos de calidad del agua, la misma que se aforó hasta el enrase, evitando el ingreso de oxígeno ya que provocarían alteraciones de los resultados finales, obteniendo lecturas erráticas. Una vez obtenidas las muestras se procedió a rotular cada botella

colocando la fecha, hora para luego colocarlas en el Cooler con hielo para mantener las muestras durante el transporte de 12 horas hasta su previo ingreso en el laboratorio de CE.SE.C.CA de la ULEAM.

Métodos aplicados en los análisis de agua

Para determinar los parámetros fisicoquímicos se realizó mediante métodos de referencia establecidos en el laboratorio de CE.SE.C.CA “**Standart Methods for the examination of water and Whasterwater, 22av. Edition. 2018.**” en cada uno de sus analisis químicos.

Tipo de investigación

En este estudio se utilizó un diseño de tipo experimental, que se lo realizo mediante técnicas para la obtención de muestreos de manera in-situ, ya que cada una de las muestras recolectadas se obtuvieron parámetros adicionales como la temperatura y pH con ayuda de equipos certificados, determinando valores cuantificables en los analitos. En los análisis obtenidos se utilizó estadística descriptiva mediante la representación de gráficas lineales y en barras; y compararlas con datos sugeridos por las normativas rectoras especializadas para este tipo de ensayo.

Estado de arte:

Procedimiento analítico de los indicadores de estudio de los parámetros fisicoquímico.

Determinación de pH (Potencial de hidrogeno), se realizó por dos métodos: pH- metro e indicadores en disolución.

Determinación de cloruros (Cl^-), se empleó por método yodométrico.

Determinación de sulfatos (SO_4)⁻², se determinó por método gravimétrico.

Determinación de alcalinidad, se procedió por método de volumetría.

Determinación de La Demanda

Química de Oxígeno (DQO), se empleó por método de reflujó abierto

Determinación de La Demanda

Biológica de Oxígeno (DBO)₅, se requirió prueba de DBO de 5 días.

Determinación de Amonio (NH_4^+) se emplearon método volumétrico y colorimétrico.

Determinación de dureza total (DT), en este ensayo se lo realizó por método volumétrico.

Determinación de fosfatos (PO_4)⁻³, este ensayo se procederá por método de adiciones estándar

Determinación de salinidad, se elaboró por método indirecto por medio de los conductímetros.

Determinación de sólidos totales disueltos

(TDS), los métodos para la determinación de sólidos son empíricos.

Determinación de nitritos (NO_2)⁻¹

En este ensayo se utilizará un método “standard methods”

RESULTADOS

Análisis de parámetros fisicoquímico de la acidificación y calidad de mar en el manglar de Cojimíes.

En este ensayo se realizaron un total de 13 muestras de agua recolectadas en envases de vidrio de 1lt, con mediciones adicionales de pH y temperatura y otros variables ambientales, obtenidas de distintos puntos y coordenadas de referencias del Manglar Cojimíes, Provincia de Manabí-Ecuador, con el objeto de pronosticar el grado de alteración en la calidad del agua en este ecosistema estuario. En la siguiente (Tabla 2). Se proporcionan los datos del muestreo que se analizaron sugeridas por las normativas rectoras especializadas para tipo de ensayo.

Lugar de monitoreo	Muestras	Meses	Días	Total, de muestras a analizar
“La Lagartera”	13	Junio- Octubre	16 semanal	8

Tabla 3: Valores de analisis fisicoquímico de la calidad del agua de mar del manglar de Cojimíes.

Parámetros fisicoquímicos	UNIDAD ES	MUESTREOS												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
PH	-	7	7.3	7.42	7.65	7.76	8	9	8	8	9	9	8	7
ALCALINIDAD*	mg/l	205.00	210.00	204.00	250.00	207.00	206.00	-	-	-	-	-	-	-
AMONIO*	mg/l	0.79	0.80	0.68	0.61	0.78	0.76	-	-	-	-	-	-	-
CLORURO*	g/l	0.12	0.18	0.09	0.28	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-
DBO5*	mg/l	<57	<78	<45	<48	<55	<50	-	-	-	-	-	-	-
DQO*	mg/l	<105	<109	<110	<98	<102	<100	<50	<50	<50	<50	<50	<10	<10
DUREZA TOTAL*	mg/l	6056.00	6066.00	6029.00	7050.00	6050.00	6000.00	6100.00	6000.00	6200.00	6000.00	6000.00	6300.00	6050.00
FOSFATO*	mg/l	0.25	0.26	0.21	0.15	0.20	0.19	0.16	0.05	0.05	0.05	0.05	0.08	0.09
NITRITO*	mg/l	0.04	0.09	0.04	0.06	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.04	0.06
SALINIDAD*	ppt	35.98	36.20	36.90	37.90	35.90	33.90	-	-	-	-	-	-	-
SOLIDOS TOTALES DISUELTOS*	mg/l	44556.52	44580.52	44646.52	40506.56	44546.52	43546.66	-	-	-	-	-	-	-
SULFATO*	g/ml	250	260	269	304	204	-	-	-	-	-	-	-	-
TEMPERATURA	°C	28.5	25.8	24.9	22.5	25.5	23.8	24	24.5	28	24	24	24	25
HIDROCARBUROS TOTALES	mg/l	0.10	0.18	0.20	0.21	0.30	-	-	-	-	-	-	-	-
TENSOACTIVO	mg/l	0.30	0.20	0.22	0.21	0.25	-	-	-	-	-	-	-	-
OXÍGENO DISUELTO	mg/l	6,45	5,95	6,29	5,12	6,23	-	-	-	-	-	-	-	-

Parámetros	TULAS	INEN	OMS	Ministerio del medio Ambiente.
Fisicoquímicos que investigar	Texto unificado de legislación.	Servicio ecuatoriano de normalización.	Organización mundial de la salud.	Niveles permisibles
	Niveles permisibles	Niveles permisibles	Niveles permisibles	Expresados en mg/l.
DQO	250-600	500.00	*	250.00
Dureza	250	250	150-300	250
Fosfato	*	15.00	0.5	10.00
Nitrito	10.00	10.0	10.00	10.0
Nitrato	10.00	10.00	10.00	10.00
TDS	3500.00	1600.00	*	1600.00
pH	6.5 - 9.5	6.0 - 8.0	6.0 - 9.0	6.0 - 8.0
Alcalinidad	*	380	200	380
DBO5	30	100	100	100
Salinidad	*	*	*	*
Sulfatos	3000	1000	250	1000
Cloruro	20000	250	250	250
Temperatura	<35	*	*	<35
Tensoactivo	0.5	0.5	*	0.5
Hidrocarburos Totales de Petróleo	0.5	0.5	0.5	0.5
Oxígeno Disuelto	>80 % de saturación	No menor al 60% y no menor a 5mg/l	No menor al 60% y no menor a 5mg/l	> 60

Tabla 4: Niveles de calidad establecidos por (TULAS, INEN, OMS, Ministerio del medio ambiente) para agua de estuario. (Norma Técnica Ecuatoriana INEN, 2012).

Análisis de los parámetros fisicoquímicos.

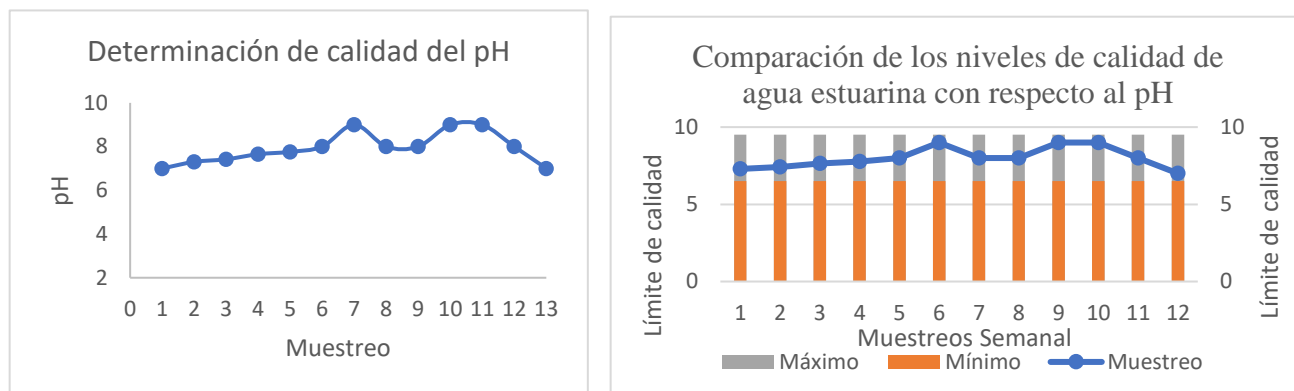


Figura 2: Frecuencia acumulada de la variación del pH en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (UpH), donde se registraron 13 ensayos.

En la determinación del potencial de hidrógeno monitoreado durante las semanas 1, 7 y 13 en el Manglar, se hallan dentro de los rangos en los niveles admisibles del agua, según las normativas ambientales en la (Tabla 4), cuyo límite de calidad máximo es 9.5. En este ensayo se determinó valores que van entre 7 (Neutro) a 9 (Alcalino), y nos demuestra una incrementación en algunas semanas y por ende esta agua regularmente no son apta para la vida bioacuática, en las distintas estaciones de muestreo.

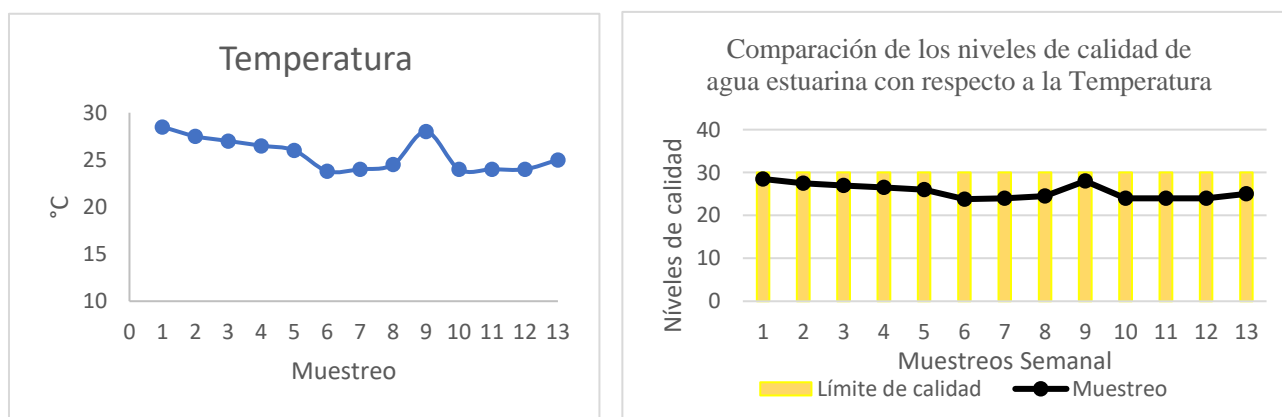


Figura 3: Frecuencia acumulada de la variación del Temperatura en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (°C), donde se registraron 13 ensayos de monitoreo.

En la frecuencia de las temperaturas registradas durante las semanas 1, 4 y 9 en el Manglar, presentan variaciones de incrementos en sus valores, la cual nos indica que se encuentran dentro de los niveles admisibles del agua, según las normativas ambientales en la (Tabla 4), señalando su nivel máximo de <35. En este ensayo se determinó temperaturas máximas de 28.5°C durante el mes de Julio y mínimo de 23.8°C en agosto, ya que se acogen a los intervalos establecidos e indica que la calidad del agua regularmente se encuentra estable para la ictiofauna este ecosistema.

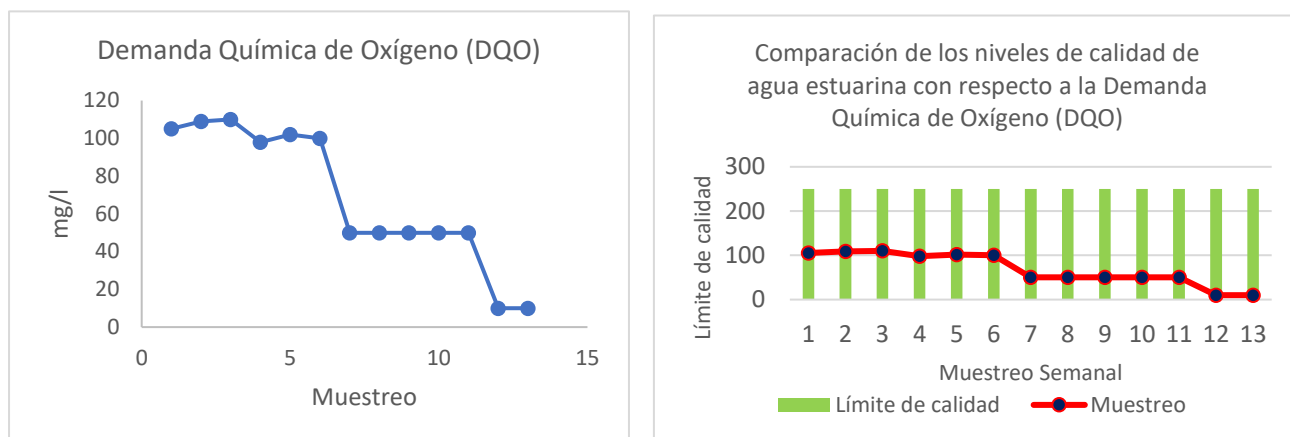


Figura 4: Frecuencia acumulada de la variación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (mg/l), donde se registraron 13 ensayos de monitoreo.

En los valores determinado del ensayo de DQO, durante la 1 y 5 semana, se observa variaciones en sus rangos de valores durante los meses de Julio y Agosto que va entre 105 a 100mg/l, a partir de sexto muestreo se registró un decrecimiento con un valor de 50mg/l, manteniéndose así durante 4 semanas, sin embargo en la semana 11 existe un descenso notable con una concentración de 10mg/l, estos valores nos indica que se encuentra dentro de los niveles admisibles de la calidad de agua, según las normativas ambientales en la (Tabla 4), ya que el agua de este ecosistema no presentan efluentes de aguas residuales ni materia orgánica en proceso de descomposición.

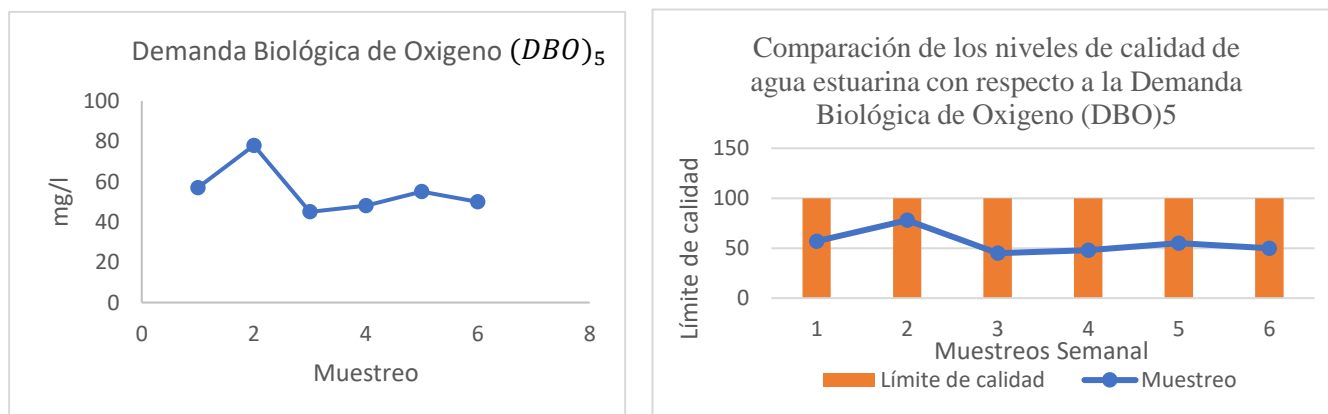


Figura 5: Frecuencia acumulada de la variación de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO)₅ en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (mg/l), donde se registraron 6 ensayos de monitoreo.

La determinación de la Demanda Biológica de Oxígeno, se observó que durante el 1 y 2 monitoreo se obtuvo rangos de <57 a <78, estos valores no superan los niveles admisibles de calidad de agua, según las normativas ambientales en la (Tabla 4), correspondiente en el mes de Julio, a partir del segundo monitoreo, se determina intervalos inferiores de <45 a <50, la cual nos indica que existe una mayor oxigenación en la calidad de agua, abasteciendo a la demanda de oxígeno, ya que es muy necesario para la biodegradación de ciertos componentes como la materia orgánica e inhibición de poblaciones microbiana.

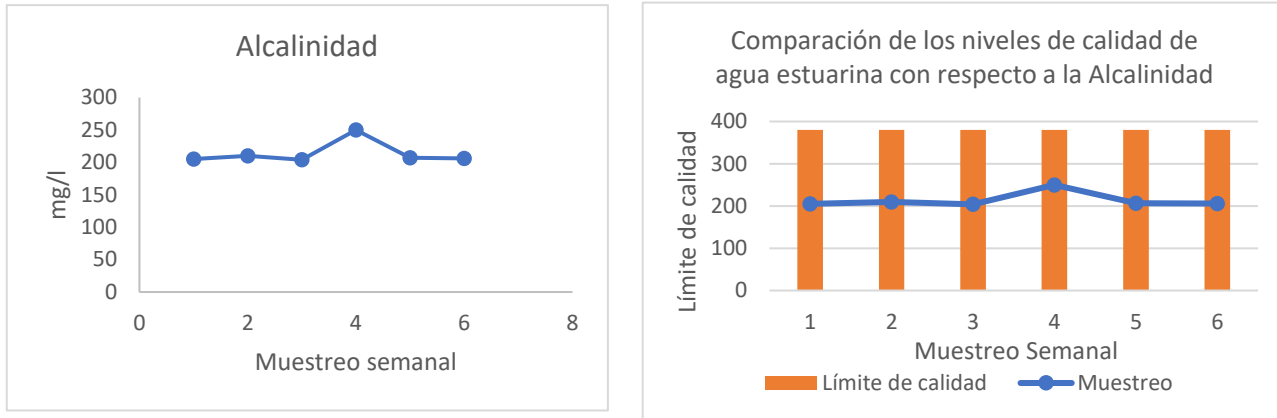


Figura 6: Frecuencia acumulada de la variación de la Alcalinidad en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (mg/l), donde se registraron 6 ensayos de monitoreo.

El comportamiento de alcalinidad en el agua dentro del Manglar se observa que, durante los 6 monitoreo de este ensayo, en la semana 4 presenta un incremento de 250 mg/l, la cual indica que este valor no excede a los niveles admisibles de agua, según las normativas ambientales en la (Tabla 4), y por ende estos valores son aptos para la vida bioacuática.

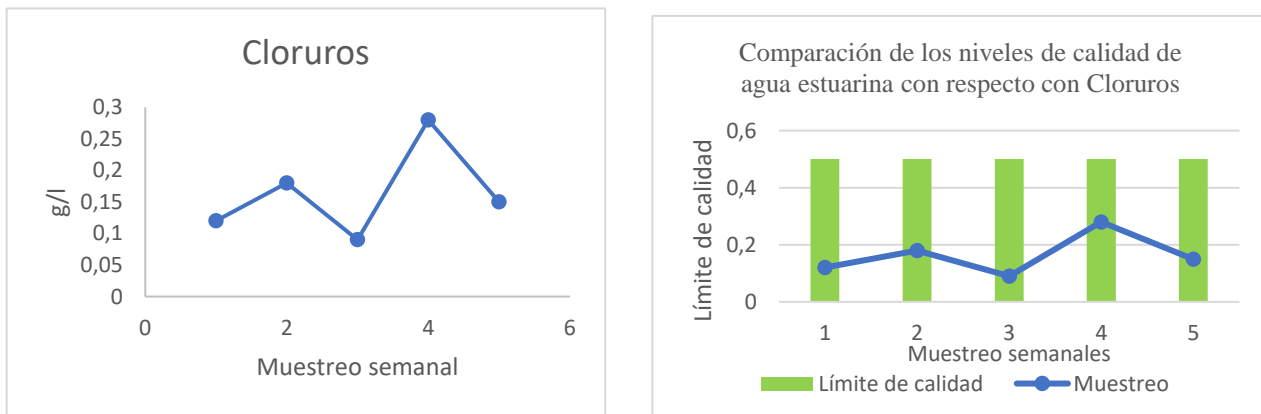


Figura 7: Frecuencia acumulada de la variación de Cloruro (Cl^-) en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (g/l), donde se registraron 6 ensayos de monitoreo.

Los valores determinados en los ensayos de cloruros, durante los 6 monitoreos se observa rangos máximos de 0.28 y menores a 0.09 g/l, la cual indica que en el cuarto muestreo se obtuvo un valor alto de 0.28 mayores que los demás durante el mes de agosto, concluyendo que este valor no excede a los niveles admisibles de agua, según las normativas ambientales en la (Tabla 4).

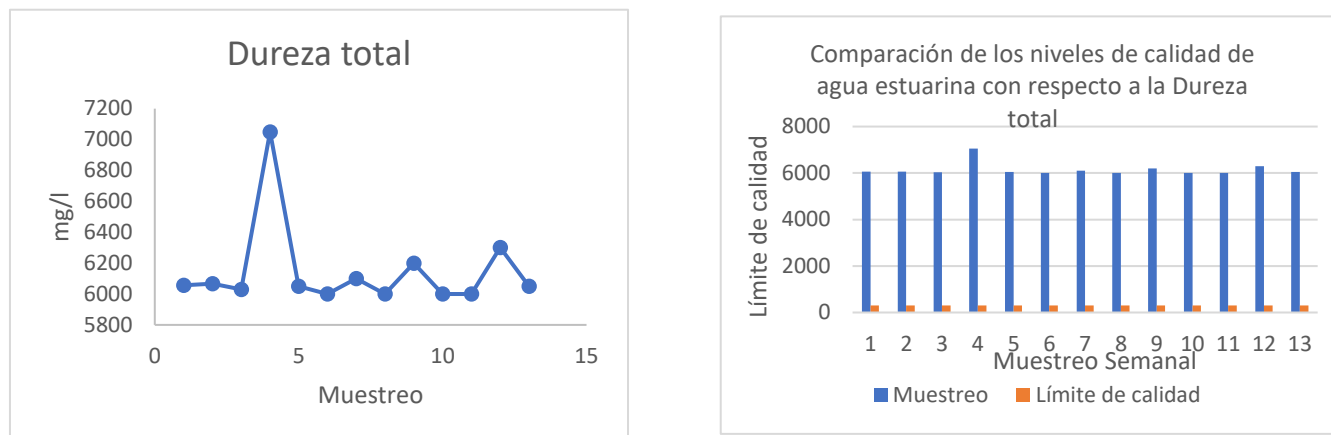


Figura 8: Frecuencia acumulada de la variación de la Dureza total en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (mg/l), donde se registraron 13 ensayos de monitoreo.

En este parámetro podemos determinar valores máximos de 7050 y menores de 6000 mg/l realizados en el Manglar de Cojimés, a partir de la cuarta semana se observó un incremento con un rango de 7050 mg/l mayores a los demás durante el mes agosto, la cual indica que estos rangos excede a los niveles admisibles de agua, según las normativas ambientales en la (Tabla 4), y por ende estos valores no son aptos para la vida bioacuática.

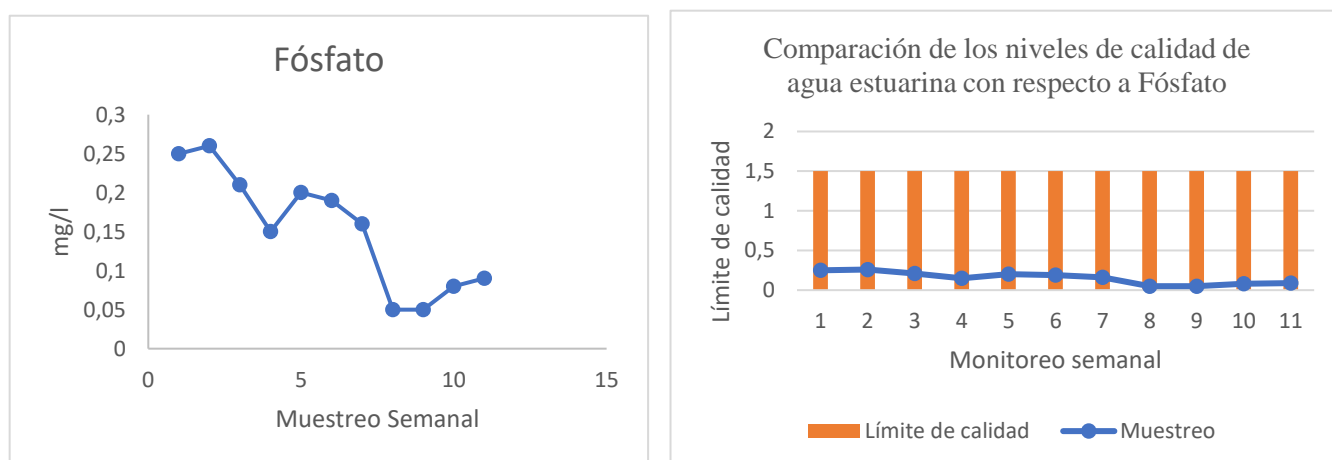


Figura 9: Frecuencia acumulada de la variación de Fósforo (PO_4)⁻³ en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (mg/l), donde se registraron 13 ensayos de monitoreo.

En la determinación de fósforo, presentan rangos máximos de 0.26 y menores a 0.05 mg/l, obtenidos en el Manglar durante los meses de julio a octubre, la cual indica que este valor no se excede a los niveles admisibles de agua, según las normativas ambientales en la (Tabla 4), y por ende estos rangos no presentan crecimiento de algas en este estuario, conduciendo empobrecimiento de oxígeno en el agua de este estuario.

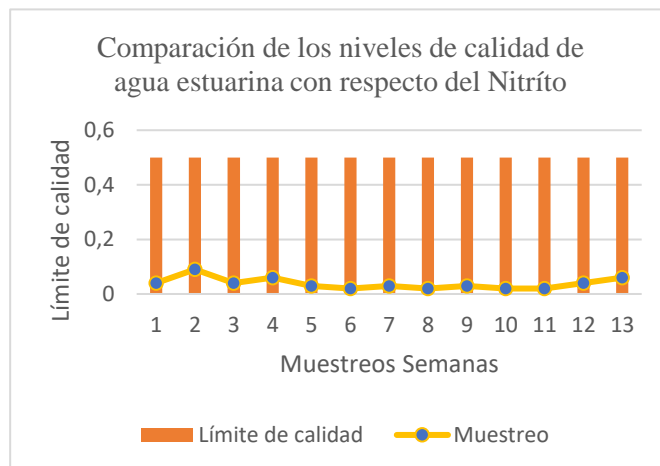
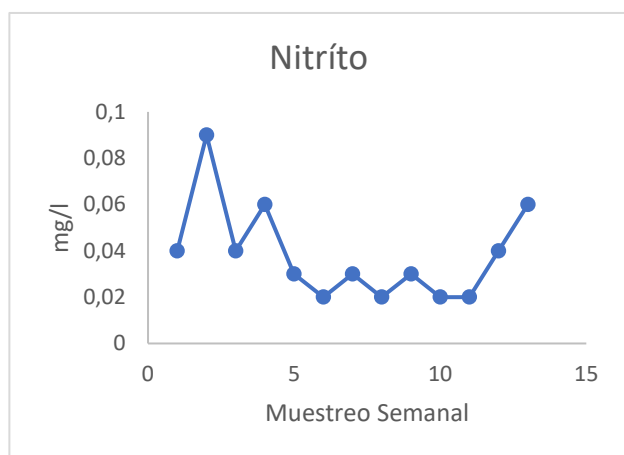


Figura 10: Frecuencia acumulada de la variación de la Nitratos (NO_2)⁻¹ en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (mg/l), donde se registraron 13 ensayos de monitoreo.

Los valores de nitratos, durante las semanas 2, 4 y 13 presentan incremento de 0.09 mg/l, 0.06 mg/l, entre los meses de julio a octubre, indicando que estos valores no se exceden a los niveles admisibles de agua, según las normativas ambientales en la (Tabla 4) obtenidos en el Manglar, ya que no existe contaminación por agentes fecales y por ende este ecosistema están aptos para cualquier actividad pesquera.

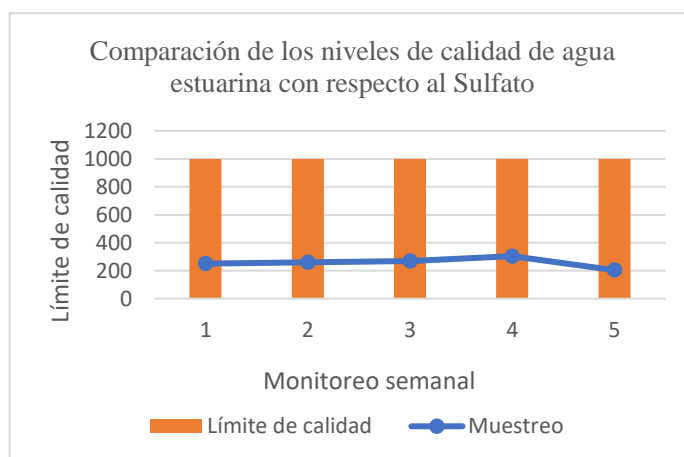
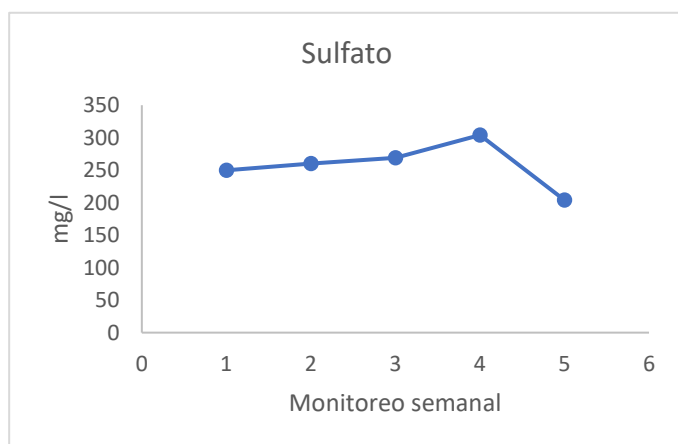


Figura 11: Frecuencia acumulada de la variación de Sulfato (NO_2)⁻¹ en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (mg/l), donde se registraron 6 ensayos de monitoreo.

En la determinación de sulfato se obtuvieron rangos máximos de 304 y mínimos de 204 mg/l, indicando que estos valores no se exceden a los niveles admisibles de agua, según las normativas ambientales en la (Tabla 4), demostrando que estos parámetros no son perjudiciales para la calidad de agua y vida bioacuática.

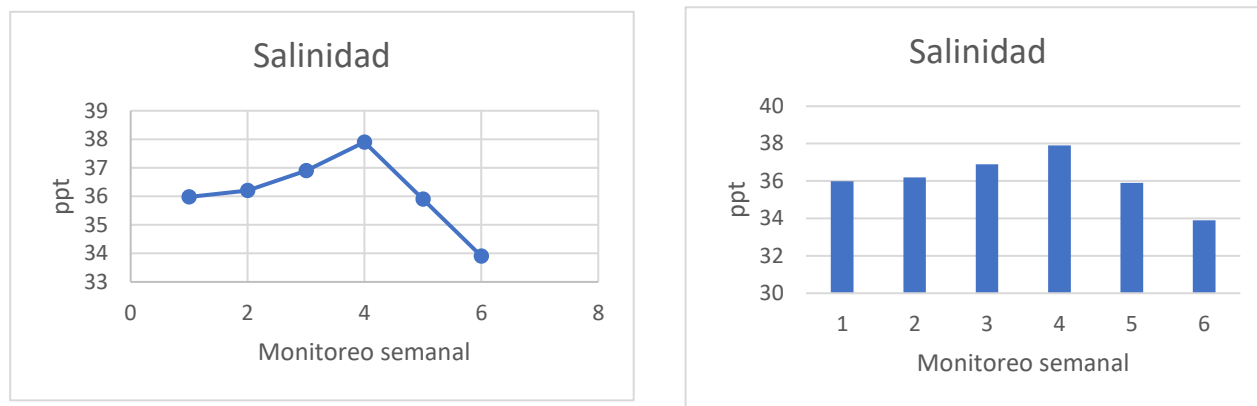


Figura 12: Frecuencia acumulada de la variación de la Salinidad en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (ppt), donde se registraron 6 ensayos de monitoreo.

Los rangos de salinidad registrados en el manglar de Cojimíes obtuvieron un rango máximo de 37.9 y mínimos de 33.9 ppt, la cual a partir de la cuarta semana hubo un descenso entre 35.9 a 33.9 ppt y por ende se detectó variaciones verticales de salinidad por causa de la mezcla de agua de mar y fluctuaciones de ríos, la cual no hay diferencia en sus valores con respecto a la superficie del fondo.

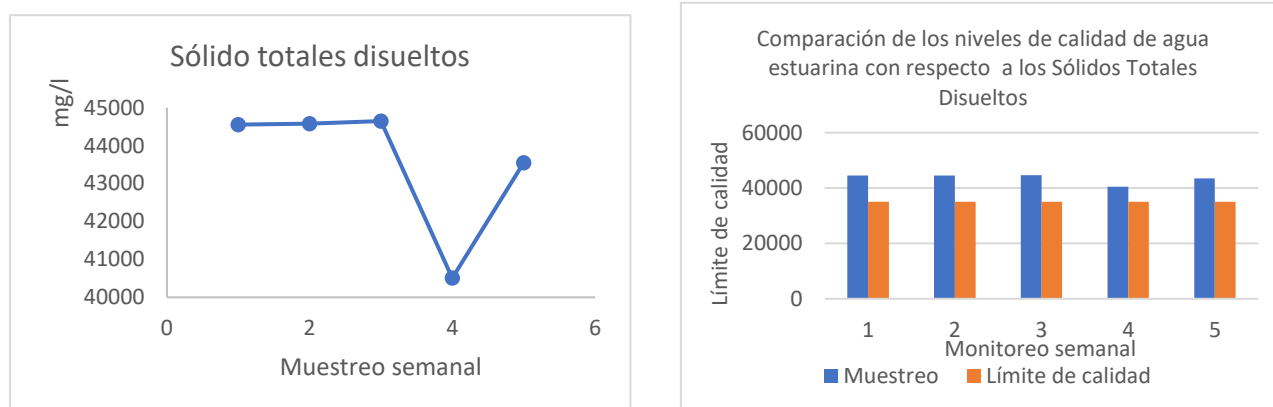


Figura 13: Frecuencia acumulada de la variación de los Sólidos Totales Disueltos en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (mg/l), donde se registraron 6 ensayos de monitoreo.

La determinación de los Sólidos Totales Disueltos permite medir ciertamente la totalidad de residuos sólidos filtrables, ya que pueden afectar la calidad del agua o influye de diversas formas. En este muestreo indica que sus valores son excedentes a los niveles admisibles de agua según las normativas ambientales en la (Tabla 4), indicando que este cuerpo de agua se encuentra contaminado de residuos sólidos que son tóxicos en la ictiofauna y vida acuática.

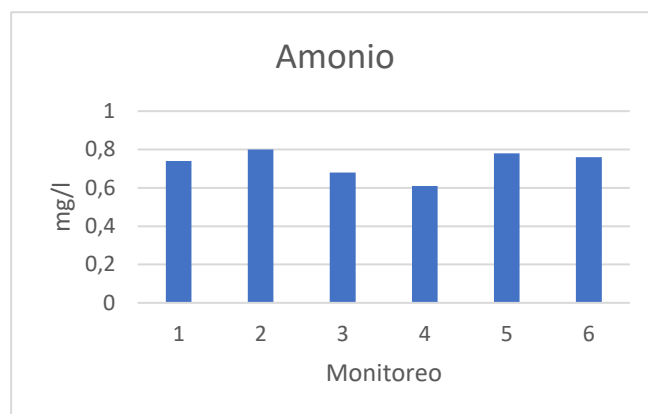
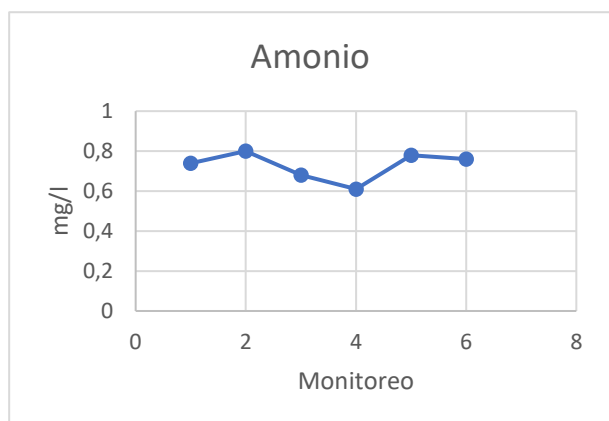


Figura 14: Frecuencia acumulada de la variación de Amonio en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (mg/l), donde se registraron 6 ensayos de monitoreo.

La determinación del amonio presenta rangos máximos de 0.78 y 0.80 mg/l y mínimos 0.61 mg/l, indicando que estos parámetros se encuentran con concentraciones muy bajas durante los meses monitoreados e indican que no afecta a la ictiofauna de este ecosistema.

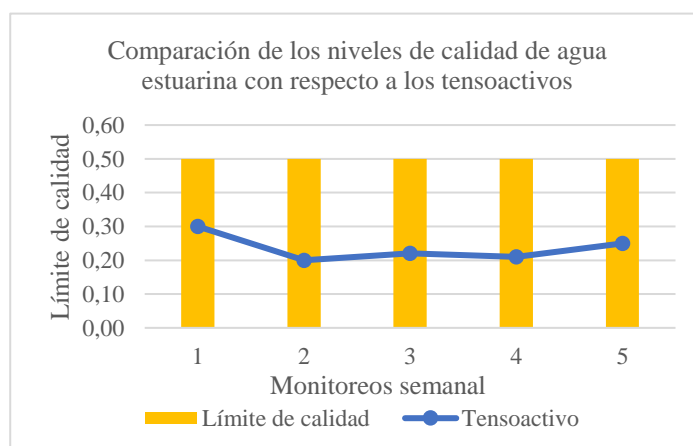
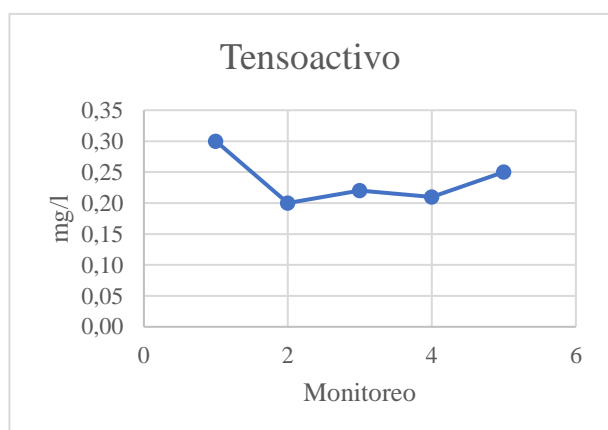


Figura 15: Frecuencia acumulada de la variación de Tensoactivo en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (mg/l), donde se registraron 6 ensayos de monitoreo.

En los ensayos de tensoactivos presenta rangos máximos de 0.30 mg/l y mínimos 0.1 mg/l, concluyendo que este análisis se encuentra con concentraciones muy bajas durante los meses que fueron monitoreados e indica que sus valores no son excedentes a los niveles admisibles de agua según las normativas ambientales en la (Tabla 4) y se convalidó que no existen trazas de acidificación dentro de este espejo de agua que generen impactos progresivos a la ictiofauna.

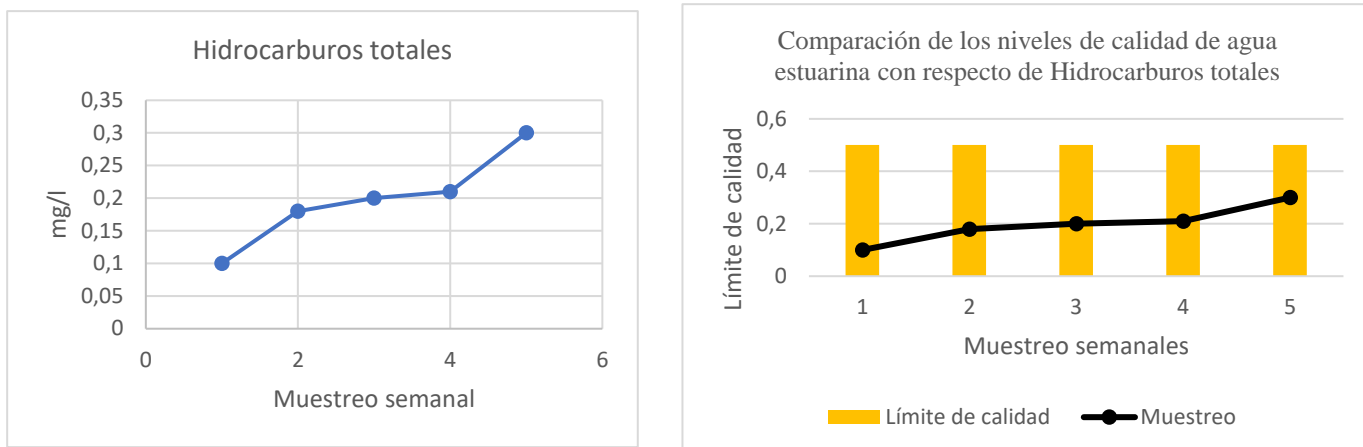


Figura 16: Frecuencia acumulada de la variación de Hidrocarburos totales en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (mg/l), donde se registraron 6 ensayos de monitoreo.

La determinación de Hidrocarburos totales presenta rangos máximos de 0.3mg/l y mínimos 0.1 mg/l, concluyendo que este análisis se encuentra con concentraciones muy mínimas durante las semanas monitoreadas e indica que sus valores no son excedentes a los niveles admisibles de agua según las normativas ambientales en la (Tabla 4) y se convalidó que no existen trazas de acidificación dentro de este espejo de agua que generen impactos progresivos a la ictiofauna.

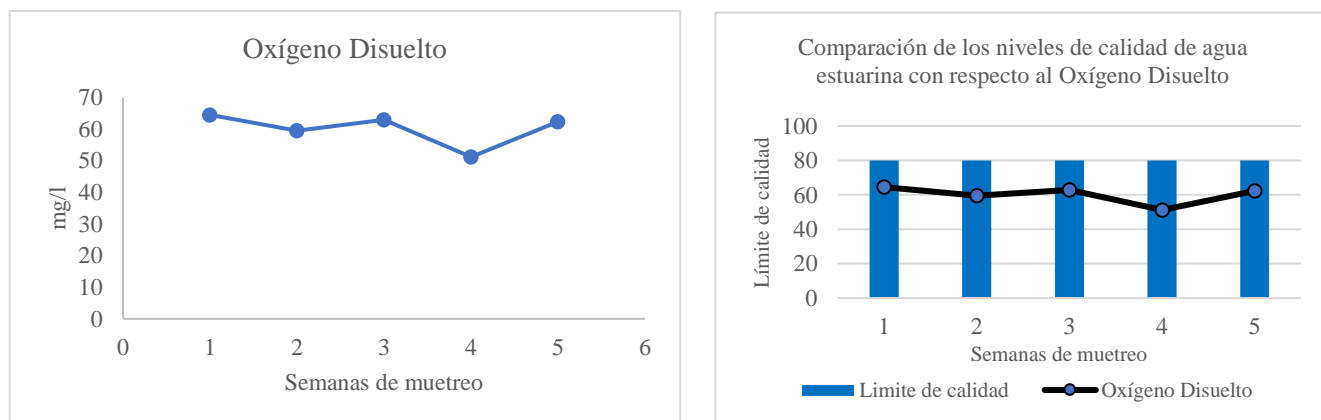


Figura 17: Frecuencia acumulada de la variación de Oxígeno Disuelto en las distintas estaciones a monitorear. Los datos están representados (mg/l), donde se registraron 6 ensayos de monitoreo.

La determinación de Oxígeno Disuelto presenta rangos máximos de 64,5mg/l y mínimos 51,2 mg/l, concluyendo que este análisis se encuentra con concentraciones muy mínimas durante las semanas monitoreadas e indica que sus valores no son excedentes a los niveles admisibles de agua según las normativas ambientales en la (Tabla 4) y se convalidó que no existen trazas de acidificación dentro de este espejo de agua que generen impactos progresivos a la ictiofauna, los valores se encuentra en porcentaje en la gráfica.

Análisis de la composición de la ictiofauna.

La ictiofauna del estuario de Cojimíes presenta de diversas especies:

Vegetal	Peces	Crustáceos	Moluscos
Mangle rojo (<i>Rizophora mangle</i>)	Robalo (<i>Centropomus nigrescens</i>)	Cangrejo rojo (<i>Uccides occidentalis</i>)	Ostión (<i>Crassostrea gigas</i>)
Mangle blanco (<i>Laguncularia mangle</i>)	Corvina (<i>Cynoscion phoxocephalus</i>)	Cangrejo azul (<i>Cardisoma crassum</i>)	Almeja (<i>Mactrellona alata</i>)
Mangle Jeli (<i>Conocarpus grecta</i>)	Lisa (<i>Centropomus nigrescens</i>)	Camarón blanco (<i>Litopenaeus vannamei</i>)	Concha prieta (<i>Anadara tuberculosa</i>)
Mangle negro (<i>Aurcennia germinians</i>)	Roncador (<i>Pomadasys spp</i>)	Jaibas (<i>Callinectes Arcuatus</i>)	Mejillones (<i>Mytella guyanensis</i>)

Tabla 5: Biodiversidad del Manglar de Cojimíes.

DISCUSIÓN

El los parámetros de salinidad sus resultados con respecto a la calidad de agua presentaron valores muy bajos, sin embargo son similares con los descrito por (Silva & Gonzáles, 2006) ya que presentaron una distribución de salinidad en los estuarios tropicales en bahía de Golfito, Golfo Dulce, Pacífico de Costa Rica se evidencio que este sector los valores de salinidad fueron muy bajos durante los mismo meses de muestreos. Con respecto la frecuencia de las temperaturas obtenidos en el Manglar de Cojimíes reflejo incrementos de intervalos mayores a 28°C y menores de 23.8°C, contrastando valores mínimos de 22.50 a 23°C encontrado por (Peñañiel, Vallejo, & Chalen, 2017).

En este ensayo reflejo un pH máximo de 9 y mínimo de 7, que se encuentran dentro de los niveles admisibles del agua, sin embargo, descrito por (Peñañiel et al., 2017), su pH obtuvo valores inferiores de

6.75 a 7.59 en el noreste de América latina. En la dureza total de este estudio reflejo valores superiores a 7050 -6000 mg/l, que exceden a los niveles admisibles, mientras que (Guerra Mera, Sánchez Mendoza, Caballero Giler, & Sánchez Plaza, 2016) son inferiores a 60 – 270 mg/l, la cual se considera dura. En el ensayo de sulfatos encontramos valores perjudiciales que exceden a los niveles admisibles arrojando valores máximos de 304 – 204 mg/l, sin embargo estos valores son similares a (Guerra Mera et al., 2016) ya que se encuentran saturados en 190mg/l.

En los nitritos sus rangos de valores son de 0.09-0.06, la cual indica que son aptos para la vida acuática, mientras que, (Peñañiel et al., 2017) se observan valores altos aproximadamente de 33.5 mg/l a 16 mg/l indicando que este ecosistema se encuentra contaminado. En la demanda química de oxígeno en el manglar de Cojimíes sus valores van de 105 a 100 mg/l indicando que este medio no

presenta ningún efluente de materia fecal entre otros. Pero (Peñañiel et al., 2017), contrasta que sus valores son superiores a 984 mg/l a 174 mg/l, ya que sobrepasan del valor óptimo que demanda la normativa ambiental. En el ensayo de cloruros arrojaron valores inferiores a 0.28 – 0.09 mg/l, que se encuentran dentro de la normativa e indica que son aptos para la vida bioacuática, mientras que (Guerra Mera et al., 2016), resalta valores superiores a 19000 mg/l, por motivo de contaminación de materia fecales, y orina.

En los valores del ensayo de los sólido totales disueltos se encuentran contaminados de residuos sólidos que son tóxicos en la ictiofauna y la vida acuática, mientras que (Guerra Mera et al., 2016), remarco que hay presencia de sales disueltas la cual reafirma conductividad eléctrica que forman sales. En la demanda bioquímica de oxígeno de este estudio presentan rangos de <78 a <57 mg/l, indicando que hay mayor oxigenación para la biodegradación de materia orgánica, pero (Peñañiel et al., 2017), reflejan valores bajos de 20 mg/l, que se encuentran dentro de la normativa ambiental.

En la determinación de amonio arrojaron valores de 0.78 – 0.80 mg/l, estas concentraciones son bajas, ya que indica que son aptas para la vida acuática, mientras que (Silva & González, 2006), resalta que no se detectó ninguna de las muestras de agua. En los fosfato sus rangos van entre 0.26 - 0.05 mg/l, ya que se encuentran en los niveles ambientales aceptables, sin embargo los valores descrito por (Silva & González, 2006)

presentan aumento de concentración en este medio con valores de 33.8 mg/l.

CONCLUSIONES

En éste ensayo se logró demostrar que ciertos parámetros como DT, TDS, DBO_5 sí sobrepasaron los niveles admisibles propuestos por (TULAS, INEN, OMS y el Ministerio Medio Ambiente), por tanto, estos indican que la calidad de agua estaría aumentando un cierto grado de alteración. Mientras que los valores obtenidos para cuantificar tensoactivos e hidrocarburos totales, no sobrepasaron el rango de las normativas establecidas, lo que indica que con estos dos últimos análisis se convalidó que no existen trazas de acidificación dentro de este espejo de agua, predicciones ambientales que confirman que el pasivo ambiental de este recurso acuático se mantiene dentro de la línea de equilibrio de la biota acuática, durante la presente prospección realizada en esa fecha. Respecto a toma de O_2 in situ se verificó que el mismo se mantiene dentro de valores o rangos apropiados para la vida acuática. Es prioritario tomar medidas urgentes por entidades estatales que se encarguen de una vigilancia permanente para organizar un plan de manejo y sostenibilidad ambiental para una mitigación y remediación del manglar de Cojimíes.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. ANAKP, N. (2012). METODOLOGIA PARA LA DETERMINACION DEL INDICE DE CALIDAD DE AGUA DE LOS RECURSOS HIDRICOS SUPERFICIALES



- EN EL PERU (ICA –PE). Perú:
Ministerio de agricultura y riego.
2. Andrade Palma, M. E. (2013). LA EXPLOTACIÓN SUSTENTABLE DEL MANGLAR BIODIVERSIDAD, VALORACIÓN DE AMENAZAS DEGRADANTES Y MARCO JURÍDICO PROTECTORESTUARIO DE COJIMIES Y SU ÁREA DE INFLUENCIA. *Scribd*, 2, 24.
 3. Blackford, J. C., & Gilbert, F. J. (2007). pH variability and CO₂ induced acidification in the North Sea. *Journal of Marine Systems*, 64, 229–241.
 4. Bravo, E. (2015). CASO 2: LA INDUSTRIA CAMARONERA EN ECUADOR1. *Acción Ecológica*.
 5. Campos, C. J. F. (2016). Plan de manejo sustentable para la conservación y aprovechamiento de los recursos en el manglar La Boca. Cantón Sucre, provincia de Manabí. Universidad de Guayaquil, Facultad de Ciencias Naturales.
 6. Consejo de Europa. (n.d.). Carta del Agua de 1968.
 7. Constanza, R. F., Andrade, P., Antunes, M., Van den Belt, D., Boesch, D., Boersma, F., ... Young, M. (2013). Ecological economics and sustainable governance of the oceans. *Ecological Economics*, 31, 171–181.
 8. Dupont, S., Dorey, N., & Thorndyke, M. (2010). What meta-analysis can tell us about vulnerability of marine biodiversity to ocean acidification? *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 89, 182–185.
 9. Fischlin, A., Midgley, G. F., Price, J. T., Leemans, R., Gopal, B., Turley, C., ... Velickho, A. A. (2007). Ecosystems, their properties, goods, and services. In: *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. (Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.)*. Cambridge, United Kingdom and New York, USA.: Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Parry, M. L., O. F. Canziani, J. P. Palutikof, P. J. van der Linden and C. E. Hanson (Eds.). Cambridge University Press.
 10. Francis, O. O. (2014). Building climate change resilience through bottom-up adaptation to flood risk in Warri, Nigeria. *Environment & Urbanization* Copyright © 2014 International Institute for Environment and Development (IIED), 0(0) (1–22). <https://doi.org/10.1177/0956247814558194>
 11. Gómez, J., & Vicente, J. (2012). Calidad de agua. Guayaquil.
 12. Guerra Mera, J. C., Sánchez Mendoza, V., Caballero Giler, I., & Sánchez Plaza, F. (2016, June).



- MPACTO DEL AGUA DEL ESTUARIO EN LA DURABILIDAD DEL PUENTE LOS CARAS. *Revista Riemat*, 1(3), 6.
13. Guinotte, J. M., & Fabry, V. J. (2008). Ocean acidification and its potential effects on marine ecosystems. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, (1134), 320–342.
14. IPCC. (2002). *Climate change and biodiversity*. (World Meteorological Organization). Ginebra, Suiza.
15. Jiménez Díaz, I. (2009). Desarrollo metodología analítica para la detrmnación de tensioactivos y sus productos degradación mediante diferentes técnicas separadas. Departamento de Química Analítica, 530.
16. Kowalkowski, T., Radoslaw, Z., Jacek, S., & BogusÅ, B. (2006). Application of chemometrics in river water classication. *Water Resource*, 40, 744–752.
17. Laffoley, D., Baxter, J. M., Turley, C., Jewett, L., & Lagos, N. A. (2017). Introducción a la acidificación oceánica: Lo que es, lo que sabemos y lo que puede suceder. (Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza y de los Recursos Naturales.). UICN, Gland, Suiza: Dan Laffoley, John M. Baxter, Carol Turley y Nelson A. Lagos. Retrieved from <https://portals.iucn.org/library/sites/library/files/documents/Rep-2017-012-Es.pdf>
18. Lopez, L., Paredes, A., Alcaraz, N., & Gilabert, J. (2010). Análisis de parámetros físicos, químicos y biológicos en las aguas costeras de la región de Murcia. *Investigación EUITC*.
19. Morales, C., Segura, D., Herrera, M. B., Cueva, K., Encalada, M., Aguirre, C., & Armijos, J. (2014). Árboles y arbustos de los manglares del Ecuador. Quito-Ecuador: MAE (Ministerio del Ambiente del Ecuador); FAO (Organización de las 85 Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, IT).
20. NDECAY. (2018, May 11). NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES: RECURSO AGUA LIBRO VI ANEXO 1, XI (1), 54.
21. Norma Tècnica Ecuatorina INEN, 2002. (2012). Agua. Calidad del agua. Muestreo. Manejo y conservación de muestras., 1.
22. Peñafiel, M., Vallejo, A., & Chalen, J. (2017, June). Evaluación de la calidad fisicoquímico en agua y sedimentos del estero salado en el noroeste de América Latina. *Polo Del Conocimiento*, 2(6), 641–669.
23. Pita Meza, M. M. (2018). FECTO DEL CAMBIO CLIMÁTICO EN EL MANGLAR DEL CANTÓN PEDERNALES (UNIVERSIDAD ESTATAL DEL SUR DE MANABI). Jipijapa - Manabí - Ecuador.

Retrieved from
<http://repositorio.unesum.edu.ec/bitstream/53000/1069/1/UNESM-ECUADOR-ING.M-2018-12.pdf>

24. Rosales. (1995). Sedimentary nutrient dynamics in a tropical estuarine mangrove ecosystem. *Coastal and Shelf Science*, 80(1), 141–161.
25. Sánchez, I. E. (2011). El agua. Importancia del agua para los seres vivos. Retrieved from

<http://www.iespando.com/web/departamentos/biogeno/web/departamento/2BCH/PD Fs/02agua.pdf>

26. Silva, A. M., & Gonzáles, J. A. (2006). Caracterización fisicoquímica de dos estuarios en la bahía de Golfito, Golfo Dulce, Pacífico de Costa Rica. Centro de Investigación En Ciencias Del Mar Y Limnología (CIMAR, 16.
27. TULAS. (2002). Libro VI, Anexo 1 Norma de calidad de agua.

ANEXOS

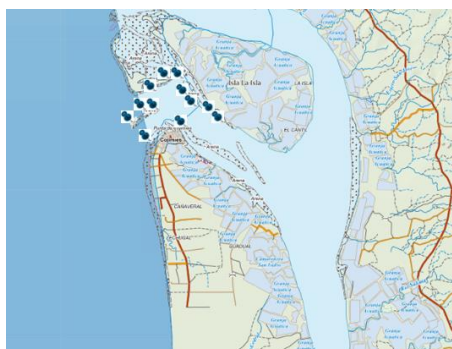


Figura 18: Área de estudio de recolección de muestras.




Figura 19: Toma de pH y temperatura y recolección de muestras de agua.



Figura 20: Preparación de DBO5 en el laboratorio de CE.SE.C.CA.





UNIVERSIDAD LAICA "ELOY ALFARO" DE MANABÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA INDUSTRIAL
CENTRO DE SERVICIOS PARA EL CONTROL DE LA CALIDAD
"CE.SE.C.C.A."

INFORME DE LABORATORIO

IE/CESECCAN4982

CLIENTE: DICTIVO SEMESTRE BIOLOGIA PUNQUERA
ATENCIÓN: SRITA, CAROLA DEAZ
DIRECCIÓN: MANTA
BARRIO: N/A
TIPO DE ENVASE: N/A
Nº. CADAS: ENVASE DE VIDRIO
UNIDADES/PESO: N/A
MANEJO: S/L.M
TIPO DE PRODUCTO: N/A
AGUA DE MANEJAR

FECHA INGRESO: N/A
FECHA DE INGRESO: 15/11/2017
FECHA INICIO DE ENSAYO: 15/11/2017
FECHA FINALIZACION ENSAYO: 17/11/2017
FACTORA: 626-983-4336
ORDEN: 46483
PAIS DE DESTINO: N/A


ENSAYO	LOTE	UNIDADES	RESULTADOS	INERTECIÓN/RE Estandarizada (n-1)	LIMITES	MÉTODO
AMONIO*	NO APLICA	mg/l	0.76	-	-	Método de Referencia Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23th Edition
DOO*		mg/l	<100	-	Max. 250	Método de Referencia Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23th Edition
OBS*		mg/l	<50	-	Max. 100	Método de Referencia Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23th Edition
DUREZA TOTAL*		mg/l	6000.00	-	-	Método de Referencia Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23th Edition
POSFATO*		mg/l	0.10	-	-	Método de Referencia Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23th Edition
NITRITO*		mg/l	0.02	-	-	Método de Referencia Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23th Edition
NITRATO*		mg/l	1.80	-	-	Método de Referencia Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23th Edition
ALCALINIDAD*		mg/l	206.00	-	-	Método de Referencia Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23th Edition
CARBONATO DE SODIO*		mg/l	257.00	-	-	Método de Referencia Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23th Edition
SALINIDAD*		ppT	33.90	-	-	Método de Referencia Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23th Edition
SOLIDOS TOTALES DISUELTOS*		mg/l	43546.66	-	-	Método de Referencia Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23th Edition

Observaciones:


Muestreo realizado Por: El cliente (X) El Laboratorio ()

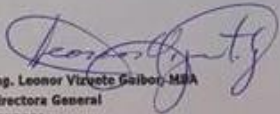
Nota 1 Los resultados reportados corresponden unicamente a la(s) muestra(s) analizada(s) en el laboratorio. Este reporte no debe ser reproducido total o parcialmente, excepto con la aprobación escrita del laboratorio.

N/A: No aplica
ND: No detectable



Ing. Fernando Yeloz Parraga
Jefe Técnico de Laboratorio
CESECCA





Ing. Leonor Vizcete Galbon, MBA
Directora General
CESECCA

DIR: Cdla. Universitaria Km. 1 Via Manta- San Mateo • Telf:593-05-2629053 /2678211/ 2678243
E- mail: uleam.esecca@yahoo.com
 Manta - Manabí - Ecuador



11-Ciencia y Tecnología de Alimentos

EFECTO DEL TIPO DE ÁCIDO EN LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS SOLUBLES DE β -LACTOGLOBULINA Y CARBOXIMETILCELULOSA

Masci, Eliana; Loria, Karina; Alfano, Ezequiel; Martínez, María Julia, Pérez; Oscar E. y
Farías, María Edith*

*Universidad Nacional de Luján, Ruta 5 y 7, 6700, Luján, Argentina. CIC Pcia. de Buenos Aires. efarias@unlu.edu.ar

El objetivo del siguiente trabajo fue estudiar el efecto del tipo de ácido (clorhídrico, láctico, cítrico y acético) utilizado en ajustar el pH y la relación proteína-polisacárido en la formación de complejos solubles de β -lactoglobulina térmicamente agregada (β -Ig) y carboximetilcelulosa (CMC).

Se prepararon soluciones de β -Ig a pH 7,0 a diferentes concentraciones (0,125; 0,250 y 0,500% p/p) que se calentaron a 80°C por 15 minutos. Los complejos solubles se obtuvieron mezclando a pH 7 soluciones de β -Ig previamente desnaturalizada y CMC, y bajando el pH hasta un valor de 4, para favorecer la adsorción de CMC sobre la proteína debido a su carga eléctrica opuesta. Los complejos se formaron con 0,3% (p/p) de CMC y dos diferentes porcentajes de proteína (0,125 y 0,250). Para ajustar el pH a 4,0 se emplearon cuatro ácidos (clorhídrico, láctico, cítrico y acético). Los complejos se caracterizaron por ensayos de espectrofotometría UV-visible (absorbancia a 600nm), espectrometría de fluorescencia, dispersión dinámica de luz láser (DLS), reología de flujo y FT-IR.

Los resultados mostraron que las soluciones de β -Ig al 0,125% (p/p) a pH 4,0 (HCl) tuvieron el menor diámetro hidrodinámico promedio de 121 ± 11 nm. Sin embargo, las soluciones menos polidispersas fueron aquellas ajustadas con ácido acético y láctico, con un diámetro hidrodinámico de 142 ± 3 y 300 ± 4 nm, respectivamente. Las soluciones ajustadas con ácido cítrico tuvieron la mayor polidispersidad con un diámetro hidrodinámico promedio de 246 ± 27 nm.

Los complejos β -Ig-CMC mostraron un aspecto blanquecino uniforme indicando una relativa solubilidad y presentaron mayor turbidez que las proteínas o CMC a la misma concentración y pH. Los complejos con mayor contenido de proteína presentaron mayor turbidez.

Las soluciones de CMC presentaron un comportamiento al flujo pseudoplástico, y los complejos mostraron un mayor coeficiente de consistencia (K) y menor índice pseudoplástico (n). Los complejos β -Ig-CMC (0,125:0,3) obtuvieron el mayor K y el menor n con los ácidos acético o láctico. Los complejos β -Ig-CMC (0,250:0,3) presentaron el mayor K y el menor n usando ácido acético. Interesantemente, los complejos ajustados con HCl con mayor relación de proteína (0,250:0,3) disminuyeron K , debido a un exceso de proteína en la solución como se pudo comprobar en los ensayos de FT-IR.

El agregado de NaCl a una concentración de 100 mM o mayor decreció la turbidez de los complejos solubles. No obstante, los complejos β -Ig-CMC (0,125:0,3) formados con ácido acético y los complejos β -Ig-CMC (0,250:0,3) formados con ácido acético, láctico y cítrico mostraron curvas estables ante los ensayos de fluorescencia.

Los espectros FT-IR de los complejos mostraron interacciones electrostáticas entre la proteína y la β -Ig. Los complejos ajustados con HCl evidenciaron un desplazamiento de



los picos de la proteína 1417 y 1531 cm^{-1} a 1400 y 1540 cm^{-1} ; los de ácido láctico 1410 a 1400 cm^{-1} ; los de ácido acético la desaparición del pico a 1410 cm^{-1} y el valle 1620-1680 cm^{-1} y los de ácido cítrico la aparición de un pico muy marcado a 1400 cm^{-1} y la desaparición del pico 1720 cm^{-1} , característico del grupo citrato.

Se concluye que los complejos solubles β -lg-CMC formados con ácido acético tienen alta interacción electrostática, aún en presencia de altas concentraciones de sal, para las dos concentraciones de proteínas estudiadas. Por otro lado, los complejos solubles formados β -lg-CMC (0,250:0,3) con HCl evidenciaron un exceso de proteína que disminuyó la viscosidad del sistema, por la limitación de los grupos carboxílicos de la carboximetilcelulosa. Este estudio muestra que el ácido utilizado en la formación de un complejo soluble es tan determinante como la relación proteína-polisacárido, el pH o la naturaleza de los polímeros. Este conocimiento podrá ser utilizado en el futuro para la formación de micropartículas para el reemplazo de grasa en sistemas alimenticios.

QUESO DE PASTA BLANDA CON ÁCIDO FÓLICO ENCAPSULADO

Lisette Pot⁽¹⁾, Patricia Andrea Della Rocca^(1,2)

**⁽¹⁾ Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Belgrano, Villanueva
1324, C1426DQG, C.A.B.A, Argentina**

**⁽²⁾ Centro de Tecnologías Químicas y Departamento de Ingeniería Química,
Facultad Regional Buenos Aires, Medrano 951, C1179AAQ, C.A.B.A., Argentina,
patriciadellarocca@hotmail.com**

Introducción

En este trabajo se diseñó un queso de pasta blanda, similar a nuestro quesillo del noroeste argentino, enriquecido con ácido fólico encapsulado. El agregado de ácido fólico o vitamina B9, proporciona numerosos beneficios para la salud. Entre ellos, contribuye a prevenir los defectos del tubo neural del feto, enfermedades coronarias y anemias megaloblástica, entre algunas afecciones. La gelificación iónica y el secado por *spray* o aspersion son los métodos que se usaron para la producción de las cápsulas. La encapsulación con materiales poliméricos, además de disminuir la degradación del componente bioactivo producida por factores externos como la luz, la humedad, el excesivo calor o las altas temperaturas, etc. durante la comercialización o el almacenamiento, puede contribuir a la biodisponibilidad en el organismo y a controlar la velocidad de liberación del componente bioactivo.

Parte experimental

En el método por gelificación iónica, las cápsulas se elaboraron mediante la preparación de una solución acuosa de alginato de sodio al 1 % m/m y de ácido fólico al 0,005 % m/m. La solución preparada de alginato de sodio y ácido fólico se dejó caer en forma de pequeñas gotas sobre una solución de cloruro de calcio al 5% m/m, que se mantuvo agitada a 700 rpm. Las cápsulas en formación se agitaron por un período de 30 minutos para su adecuada transformación de solución a gel. Una vez formadas las cápsulas, se prosiguió a enjuagarlas con solución buffer ácido acético/acetato, pH 5.5, para eliminar el exceso de iones calcio. Luego se filtraron, se pesaron y se llevaron a estufa de secado por convección con aire caliente. La temperatura se mantuvo a 35-37°C aproximadamente, para evitar la descomposición térmica del ácido fólico. El tamaño de las cápsulas se redujo notablemente, luego del secado.

En el método por secado *spray* se elaboraron las microcápsulas con goma arábica como material de recubrimiento del ácido fólico. Se preparó una solución acuosa 0,1 % m/m de goma arábica y 0,005 % m/m de ácido fólico. El ácido fólico y la goma arábica se

dispersaron previamente en agua con un agitador de hélice. Se trabajó con el secadero *spray* en dos condiciones de operación diferentes. En una primera condición, la temperatura de entrada del gas nitrógeno, empleado en el secado de las cápsulas fue de 150°C y su caudal de alimentación en condiciones normales de presión y temperatura de 1050 l/h y, el caudal de alimentación de la solución (ácido fólico y goma arábiga) al secadero fue de 20 ml/min. En la segunda condición, la temperatura del nitrógeno se modificó a 165°C y el caudal de alimentación de la solución a 25 ml/min. El equipo utilizado fue un secador por aspersion Büchi Mini Spray Dryer- Modelo B-290. Se realizó la observación de las cápsulas con un microscopio electrónico de barrido, marca Philips, modelo 505. Se determinó la humedad de las cápsulas según AOAC, 1996 y su actividad de agua a 25°C, con un equipo AquaLab pawkit. La concentración de ácido fólico de las cápsulas se determinó por espectrofotometría en un equipo UV-1700 Pharma Spec Shimadzu. Las cápsulas de ácido fólico se incorporaron a la leche antes del agregado del cuajo que produce la coagulación enzimática.

Resultados

En el proceso de gelificación iónica se obtuvieron cápsulas de forma aproximadamente esférica, con un rango de diámetro de partícula de 600-800µm. El porcentaje de humedad fue de $1,76 \pm 0,25$ y la actividad acuosa de $0,19 \pm 0,01$. Ambos valores indican una buena estabilidad frente al almacenamiento. El rendimiento de producción promedio de las cápsulas fue de 45 %. Las cápsulas presentaron una gran red de porosidad en su interior. Dentro de los poros pudieron observarse puntos amarillos que indican una mayor concentración del ácido fólico en esos puntos, mientras que la superficie externa se observó de color blanquecina, con una composición bastante uniforme y translúcida, con algunas fisuras o grietas. Por consiguiente, se puede apreciar que la mayor cantidad de ácido fólico se concentra en el interior de las cápsulas.

En el secadero *spray* cuando se trabajó en las primeras condiciones de operación, las cápsulas obtenidas eran de muy pequeño diámetro, contenían mayor humedad y tendían a formar aglomeraciones. Por ello, se cambiaron las condiciones para incrementar el diámetro de partícula, disminuir la humedad y evitar la adhesión entre las mismas. Las microcápsulas obtenidas en la segunda condición se hallaron en un rango de diámetro de partícula de (1,9-2,5) µm, tamaño inferior al obtenido por la gelificación iónica. El porcentaje de humedad de las cápsulas fue de $1,48 \pm 0,15$ y la actividad acuosa de $0,16 \pm 0,01$. La eficiencia de encapsulación lograda fue del 87 %. Este valor refleja la excelente habilidad de la goma arábiga para formar recubrimientos e inmovilizar el ácido fólico. Asimismo, la goma arábiga actúa como material plastificante evitando la formación de grietas superficiales durante el secado de las cápsulas por contracción rápida de volumen.

Se agregó una cantidad de cápsulas al queso hasta alcanzar una concentración de 4 µg de ácido fólico/g de queso. De esta manera, a través del consumo de 100g de queso se puede obtener el valor recomendado de ingesta diaria de 400 µg de ácido fólico, para una dieta de 2200 kcal.

Conclusiones

La encapsulación de componentes bioactivos resulta una estrategia adecuada para la fortificación o enriquecimiento de alimentos. La elección del método de encapsulación dependerá del tamaño medio de partícula requerido; de las propiedades físicas del



agente encapsulante y de la sustancia por encapsular; del mecanismo de liberación deseado; de la practicidad; y del costo.

El secado *spray* presenta la ventaja de su aplicación a gran escala y mayor eficiencia. El uso de goma arábica permitió un incremento de la plasticidad de la superficie de las cápsulas, en las que no se observaron la aparición de grietas.

El quesillo se utilizó como matriz alimentaria con el propósito de obtener un producto regional enriquecido. Sin embargo, aún se requieren ajustes de elaboración y pruebas sensoriales para alcanzar un adecuado diseño final del producto.

**MODELADO DE LA CINÉTICA DE SECADO DE BERENJENA CON Y SIN
PRETRATAMIENTO POR DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA**

VANESA ESTEFANIA ZERPA⁽¹⁾, LUIS ALBERTO ROCHE^(1,2), PATRICIA ANDREA DELLA ROCCA⁽¹⁾, RODOLFO MASCHERONI⁽²⁾

⁽¹⁾CENTRO DE TECNOLOGÍAS QUÍMICAS Y DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD REGIONAL BUENOS AIRES, MEDRANO 951, C.A.B.A., ARGENTINA, patriciadellarocca@hotmail.com

⁽²⁾CIDCA, CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO EN CRIOTECNOLOGÍA, (CONICET, UNLP), CALLE 47, B1900AJJ, LA PLATA, BUENOS AIRES

Introducción

El secado es un proceso complejo que involucra la transferencia simultánea de calor y masa para reducir la humedad del alimento. El secado solar es una de las formas de secado más antiguas. Su principal ventaja es que no consume energía para realizar el calentamiento del aire de secado. Sin embargo, la dependencia de las condiciones climáticas y las alternancias diarias y estacionales definen condiciones variables de temperatura y humedad relativa del aire de secado que influyen en el proceso. Asimismo, los tiempos de secado solar suelen ser largos. Una forma de disminuirlos sin prácticamente gasto energético importante es mediante un pretratamiento del producto por deshidratación osmótica.

La deshidratación osmótica (DO) es una técnica que permite eliminar parcialmente el agua de los tejidos de los alimentos por inmersión en una solución hipertónica, sin dañar el alimento y afectar desfavorablemente su calidad organoléptica. La fuerza impulsora para la difusión del agua desde los tejidos a la solución es la diferencia de actividad acuosa (presión osmótica) entre el alimento y la solución. También se produce el flujo de solutos de la solución hacia el alimento. De esta forma, se puede aprovechar la incorporación de algunos minerales de la solución que se hallan en una proporción muy reducida en el alimento o que prácticamente no contienen; así se pueden fortificar o enriquecer los alimentos.

El crecimiento de microorganismos y otras reacciones químicas de deterioro se minimizan, al reducirse el contenido de humedad en el alimento. Asimismo, se reduce el volumen y peso de los alimentos lo que influye en una disminución importante de los costos de empaque, almacenamiento y transporte. Los productos secos además permiten ser almacenados a temperatura ambiente por largos períodos de tiempo y permiten la disponibilidad de estos fuera de la temporada de cosecha, sin necesidad de refrigerar, congelar o adicionar conservantes.

El estudio de la cinética de secado es esencial para diseñar un correcto proceso de secado que permita obtener un producto de calidad. El efecto de algunas variables, tales como la temperatura, la humedad relativa y la velocidad del aire de secado y, el tamaño del producto influyen en la cinética de secado.

El proceso de secado tiene lugar en tres etapas: una etapa corta de inducción; una segunda etapa en la que la velocidad de secado es constante; y una tercera etapa más lenta en la que el mecanismo responsable de la salida del agua del producto es la difusión molecular hasta alcanzar la humedad de equilibrio.

El presente estudio tiene como objetivo modelar la cinética del proceso de secado solar de berenjenas con y sin pretratamiento por deshidratación osmótica mediante modelos empíricos como los de Page (1949) y de Crank (1975).

La berenjena (*Solanum melongena* L.) posee un elevado contenido de antioxidantes: antocianinas, ácido clorogénico y ácidos fenólicos. Estos compuestos tienen múltiples propiedades beneficiosas para la salud humana: previenen enfermedades crónicas como cáncer, diabetes y cardiovasculares. En el ámbito de la botánica, la berenjena es una baya, carnosa de forma muy variable (redonda, alargada, aperada, etc.) y que posee colores muy diversos (blanco, morado, negro, jaspeado, etc.).

Parte experimental

Se trabajó con berenjenas, variedad americana (frutos de forma globosa con piel de color violeta oscuro y cáliz verde claro).

Las berenjenas se cortaron transversalmente en rodajas de 5mm. Se deshidrataron en un secadero solar. Algunas de ellas se sometieron a un pretratamiento de deshidratación osmótica/impregnación (DO/I). La solución deshidratante consistió en 40% m/m sacarosa, 5% m/m cloruro de calcio, 5% m/m ácido ascórbico, 1% m/m ácido cítrico y 0,5 % m/m acetato de zinc (55° Brix) a una temperatura de 40°C. Se empleó una relación masa de solución a masa de berenjenas de 4 y un nivel de agitación de 120rpm. El secado solar se realizó en un horno prototipo de las siguientes dimensiones: 60 cm de largo, 40 cm de ancho y 15 cm de altura. La evolución de la humedad a diferentes tiempos se determinó según método de la AOAC International (1996).

Para modelar la cinética de secado se emplearon los modelos de Page y de Crank. El modelo de Page se utilizó en el tiempo de secado total que abarca todas las etapas del proceso y el modelo de Crank en la tercera etapa de secado (etapa difusional). En este último caso, se empleó la ecuación integrada de la segunda ley de Fick para tiempos largos y geometría plana en una dimensión, representando el primer término del desarrollo de la serie en la ecuación.

Resultados

Los parámetros del modelo de Page obtenidos fueron: C: $1 \pm 0,25$; K: $0,078 \pm 0,004$ y n: $1,7 \pm 0,3$ para un ajuste (R^2 : 0,995), para las muestras que se sometieron a pretratamiento por deshidratación osmótica y C: $2,65 \pm 0,50$; K: $0,0047 \pm 0,00024$, n: $2,75 \pm 0,48$ (R^2 : 0.998) para las restantes.

El coeficiente de difusión efectivo obtenido por el modelo de Crank fue de $2,44 \pm 0,33 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ y de $1,87 \pm 0,25 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para las muestras con y sin pretratamiento por deshidratación osmótica, respectivamente.

Conclusiones

Los modelos aplicados ajustaron satisfactoriamente los datos de humedad experimentales. Por lo tanto, se confirma la validez de los modelos, que constituyen una herramienta útil para el cálculo del tiempo de secado total y del correspondiente a la tercera etapa de este producto.

El parámetro K del modelo de Page, considerado como una medida de la velocidad de pérdida de humedad cuando se comparan experiencias con similares valores de n, resultó ser superior para las muestras con pretratamiento por deshidratación osmótica.



Por consiguiente, la velocidad de secado solar fue mayor para las muestras pretratadas. El modelo de Crank, basado en la segunda Ley de Fick, describió muy bien el período de velocidad de secado decreciente en el que el comportamiento es difusional.

Referencias

- AOAC International, 1996. Official Methods of Analysis of AOAC International.
- Crank, J, The mathematics of diffusion, 2nded., Oxford University Press, London (1975).
- Page, G.E., 1949. Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers. Purdue: Department of Mechanical Engineering. (Tesis de Maestría).

**EVALUACIÓN DEL pH Y ACIDEZ DE PIMENTAS *Capsicum spp.* EN CONSERVA
PRODUCIDA Y COMERCIALIZADA EN BRASIL**

Maiqui IZIDORO¹; Graciele D. D. SOARES²; Polyana de F CARDOSO²; Talita A. T. CANDIDO²; Lais G. Casaloti²; Tais C. F. de T. SARTORI³

¹ Discente, Estrada Muzambinho km 035 Bairro Morro Preto, Muzambinho-MG, Brasil, CEP 3789000, IFSULDEMINAS – Campus Muzambinho. E-mail: mayk-isidoro@hotmail.com

INTRODUCCION El cultivo de pimientos en Brasil se ha ido expandiendo en los últimos años, debido a la creciente demanda del mercado interno y externo, provocando una expansión del área cultivada en varios estados brasileños, principalmente por la agricultura familiar. Las pimentas del género *Capsicum* pertenecen a la familia Solanaceae y presentan frutos con gran diversidad genética en términos de color, tamaño, forma, composición química y grado de punción o picancia (CHUAH et al., 2008). Es una actividad olerícola bastante rentable, incluso para pequeñas industrias de conservas. Las pimentas presentan una diversidad en su composición química, los principales componentes se destacan los capsaicinoides, los carotenoides y el ácido ascórbico, siendo que los niveles de compuestos pueden variar de acuerdo con el genotipo y el grado de maduración. Los frutos de pimienta en su forma in natura poseen corta vida de estante debido al deterioro por medio de reacciones químicas, microbiológicas o enzimáticas. Por lo tanto, para agregar valor y aumentar su vida útil, los frutos son sometidos al procesamiento con utilización de tratamientos térmicos, uso de aditivos alimentarios y cambio de composición (FURTADO et al., 2012). A pesar de su reconocida importancia económica y social, la cultura de la pimienta es poco estudiada en Brasil, en todas sus fases del sistema de producción. La búsqueda por mejor calidad, precios y costos han exigido a los productores mayor eficiencia técnica y económica en la conducción de los sistemas de producción (AGENCIA ESTADO, 2004). En este contexto, se objetivó con este trabajo realizar la determinación del pH y acidez titulable en accesos de pimientos largamente producidos y comercializados en el sur de Minas Gerais, contribuyendo en la formación de nuevos conocimientos. El experimento fue realizado en el Laboratorio de Bromatología y Agua del IFSULDEMINAS-Campus Muzambinho, en la ciudad de Muzambinho, Minas Gerais, Brasil. Para los análisis de pH se pesó 10g de cada muestra procesada en conserva a temperatura ambiente y se añadió aproximadamente 100mL de agua destilada. Agitó el contenido hasta que las partículas quedaron uniformemente suspendidas. Se determinó el pH, con el pHmetro previamente calibrado de la marca TECNAL. La acidez titulable fue determinada por titulación potenciométrica de la muestra con solución de hidróxido de sodio 0,1 M donde se determinó el punto de equivalencia por la medida del pH de la solución. El potenciómetro fue calibrado con las soluciones tampón de 7 y 4 o 7 y 10. Se pesó (5-10) g de la muestra homogeneizada en un vaso de 300 mL, se diluyó con 100 mL de agua, se agitó moderadamente y se sumergió el electrodo en la solución. En el caso de las muestras procesadas en conserva, se calculó la concentración de hidróxido de sodio 0,1 M hasta un rango de pH (8,2-8,4). Los resultados se expresaron en ácido cítricos. Los resultados encontrados en las evaluaciones de las muestras procesadas en conserva se calcularon, si las medias y las desviaciones estándar, utilizando el programa Excel como soporte. **RESULTADOS** Los resultados de pH encontrados en este estudio fueron 3,46 (*Capsicum baccatum*), 3,57 (*Capsicum frutescens* L.) y 3,58 (*Capsicum chinense*), ligeramente más ácidos en relación a los observados por Braga



et al. (2013), que encontraron valores de 5,13 a 5,57, cultivadas en el municipio de Sobral - CE. Este dato, desde el punto de vista comercial, demuestra que los accesos estudiados poseen menores riesgos de deterioro y contaminación por microorganismos nocivos a la salud humana. La medida del pH es una característica importante para la determinación del deterioro del producto, debido a la presencia y crecimiento de microorganismos nocivos a la salud (BRAGA et al., 2013). Los frutos más ácidos son, naturalmente, más estables en cuanto al deterioro que los alimentos que presentan pH cerca de la neutralidad. La acidez total titulable de las muestras de pimientos se expresó en términos de porcentaje de ácido cítrico, pues es el ácido orgánico presente en mayor cantidad en el fruto (MATOS et al., 2007). Se observa que la acidez total titulable se situó entre los valores del 0,96% (*Capsicum baccatum*), el 1,20% (*Capsicum frutescens* L.) y el 1,09% (*Capsicum chinense*). Según Reis et al. (2015), cuanto menor el contenido de acidez titulable en el fruto mejor su estado de conservación, lo que refleja directamente en la calidad de un producto final para el consumo. **CONCLUSIONES** Los resultados presentados en este trabajo demuestran la necesidad de implementar procedimientos operativos que establezcan patrones a seguir durante la producción de la pimienta en conserva, pues no había datos de comparación para todos los parámetros analizados en el trabajo.

REFERENCIAS

- AGÊNCIA ESTADO. 2004. Mercado de pimentas tem boas oportunidades de ganhos. Disponível em: http://www.sebraesc.com.br/novos_destaque/opportunidade/mostrar_materia.asp?cd_noticia Acesso em: 23/01/2019.
- BRAGA, T. R.; PEREIRA, R. A.; SILVEIRA, M. R. S. da; SILVA, L. R. da; OLIVEIRA, M. M. T. de. Caracterização físico-química de progênies de pimentas (*Capsicum frutescens* L.). Revista de la Facultad de Agronomía, v. 112, n. 1, p. 6-10, 2013.
- CHUAH, A. M.; LEE, Y. C.; YAMAGUCHI, T.; TAKAMURA, H.; YIN, L. J.; MATOBA, T. Effect of cooking on the antioxidant properties of coloured peppers. Food Chemistry Barking, v. 111, n. 1, p. 20-28, 2008.
- FURTADO, A. A. L. DUTRA, A. de. S. Elaboração de molhos de pimenta. Informe 127 estudos, Goiânia, v. 41, n. 1, p. 116-127, jan./mar. 2014. Agropecuário, Belo Horizonte, v. 33, n. 267, p. 52- 56, mar./abr. 2012.
- MATTOS, L. M.; MORETTI, C. L.; HENZ, G. P. Protocolos de avaliação da qualidade química e físicas de pimentas (*Capsicum* spp.). Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2007. (Comunicado Técnico, 50).
- REIS, D. R. D.; DANTAS, C. M. B.; SILVA, F. S. da; PORTO, A. G.; SOARES, E. J. O. Caracterização biométrica e físico-química de pimenta variedade biquinho. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer, v. 11, n. 21, p. 454, 2015.

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y TECNOLÓGICA DE LA HARINA DE CASCARA DE *Passiflora edulis*

Lais G. CASALOTI¹; Maiqui IZIDORO²; Gabriella R. de M. FLORES²; Tais C. F. de T. SARTORI³

¹ Discente, Bairro Furnas, Bueno Brandão-MG, Brasil, CEP 37578000, IFSULDEMINAS – Campus Inconfidentes. E-mail: lais00casaloti@gmail.com

INTRODUCCIÓN

Cuando se trata de producción agrícola e industrial, Brasil es un país que colabora con la cultura del desperdicio, o sea, pocas veces la materia prima utilizada para la elaboración de productos alimenticios es explotada en su totalidad (BORGES, 1991). Siendo así hoy hay el interés de buscar alternativas para el aprovechamiento de estos desechos, como por ejemplo, las cáscaras de ciertas frutas que pueden ser incluidas en la alimentación humana (ISHIMOTO et al., 2007).

En este contexto, este trabajo tiene como finalidad traer nuevos datos físico-químicos respecto a la harina de *Passiflora edulis*, conocida popularmente como maracuyá que es una fruta producida a gran escala en Brasil, de modo que se observan posibilidades de introducción de la harina en el mercado industrial, contribuyendo así para que no haya desperdicio de esta fruta y mejora en el sector económico del país.

MATERIAL Y MÉTODOS

Esta investigación fue conducida en el IFSULDEMINAS-Campus Muzambinho, Muzambinho - MG, Brasil, en el laboratorio de Bromatología y Agua. Para la preparación de la harina de *Passiflora edulis*, los frutos fueron donados por el productor del municipio de Guaxupé - MG, y fueron seleccionados, lavados y sanitizados, y posteriormente siguieron para el procesamiento y formulación de la harina.

Los análisis se realizaron de la siguiente forma: para análisis de fibra bruta se realizó el método gravimétrico después de la hidrólisis ácida, según la metodología descrita por Kamer & Ginkel (1952). La determinación de la cantidad de grasa fue realizada conforme a la metodología descrita por el Instituto Adolfo Lutz (2008), utilizando el solvente orgánico (éter etílico) y el aparato de extracción continua tipo Soxhlet. Para la caracterización de proteína bruta, se utilizó el contenido de nitrógeno por destilación en aparato de Mikrojedahl, usando el factor 6,25 para el cálculo del contenido de proteína bruta. El residuo mineral fijo o fracción gris se determinó gravimétricamente evaluando la pérdida de peso del material sometido al calentamiento a 550 ° C en mufla. Y, por fin, la humedad fue analizada según técnica gravimétrica, con el empleo del calor en estufa ventilada a la temperatura de 105 ° C,

con verificaciones esporádicas hasta obtención de peso constante, según la AOAC (1990).

Los datos fueron analizados por medio de estadística descriptiva, donde cada valor representa los promedios de todos los valores recogidos en cada evaluación. Para los análisis tecnológicos se utilizó la harina de la fruta siguiendo la metodología de Seibel y Beléia (2009), a través del Índice de Absorción de Agua (IAA) e Índice de Absorción de Aceite (IAO), con formación de suspensión con agua y aceite respectivamente conforme fueron adoptados por el Instituto Adolfo Lutz (1985). Los resultados se expresaron en gramos de agua y el aceite absorbido (o) por gramo de materia seca.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Con el análisis centesimal de la harina de la cascara de maracuyá se obtuvieron resultados expresados en porcentaje, donde obtuvo 6,18% de humedad, 11,09% de proteína bruta, 1,25% de lípidos, 8,13% de cenizas y 8,7 % de fibra bruta. Para las propiedades tecnológicas de la harina se obtuvo el índice de absorción de agua (IAA) 1 igual a $10,71 \pm 0,07$ y para el índice de absorción de aceite (IAO) 2 el valor de $3,16 \pm 0,04$.

El contenido de humedad del 6,18% está dentro de los estándares establecidos por la Resolución ANVISA (2005) el contenido de humedad de la harina el índice de absorción de agua, reflexiona sobre las características sensoriales de los alimentos e indica la cantidad de agua que los gránulos de almidón son capaces de absorber. Aún en la tasa de absorción de aceite se utiliza en varios estudios, ya sea para tratar con la combinación de grasa, con grupos no polares de proteínas. Otro factor importante es que el maracuyá mostró harina de alto contenido de fibra, que para la producción de productos integrales es muy importante.

CONCLUSIONES

En las condiciones en que se realizó el experimento podemos concluir que la harina de la corteza del maracuyá presentó un valor significativo de humedad y de fibras, pudiendo ser una alternativa interesante de sustitución de la harina blanca convencional que es altamente comercializada, y con ello se amplía a la necesidad de nuevas investigaciones con esa harina en relación a los efectos, provocados por la sustitución como el color, el sabor y la textura en los alimentos.

REFERENCIAS

AOAC. (Association of Official Agricultural Chemists). Official Methods of the association of the Agricultural Chemists. 15.ed., v.2., Arlington, Virginia, D.C., 1990, 1117p

BORGES, R. F. Panela furada: o incrível desperdício de alimentos no Brasil. 3. ed. São Paulo: Columbus, 1991. 124p.



BRASIL. Instrução Normativa MAPA nº 8, de 3 de junho de 2005. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade da Farinha de Trigo. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 03 jun. 2005.

INSTITUTO ADOLF LUTZ, Determinações gerais. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 3ªed, São Paulo, 1985, V.1.

Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Zenebon O, Pascuet N S, Tiglea P, coordenadores. 4a ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz; 2008. 1020 p.

ISHIMOTO FY, HARADA AI, BRANCO IG, CONCEIÇÃO WAS, COUTINHO MR. Aproveitamento alternativo da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* F, var. flavicarpa Deg.) para produção de biscoitos. Revista Ciências Exatas e Naturais, v. 9, n. 2, p.279 – 292, 2007.

KAMER, J. H. van de; GINKEL, L. van. Rapid determination of crude fiber in cereais. Cereal Chemistry, Saint Paul, v. 29, n. 4, p. 239-251, July/Aug. 1952.

Seibel, N.F. & Beléia, A.D.P. (2009). The chemical characteristics and technological functionality of soybean based ingredients [*Glycine Max* (L.) Merrill]: carbohydrates and proteins. Brazilian Journal of Food Technology, 12, 113-122.

EXTRACCIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDO DE PECTINA A PARTIR DE RESIDUOS DE ZANAHORIA: CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y REOLÓGICA

A. Idrovo Encalada^{1,3}, L. Gerschenson^{1,2,3}, E. Fissore^{1,2,3}, A.M. Rojas^{1,2,3}

¹Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Departamento de Industrias, Buenos Aires, Argentina.

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina.

³Instituto de Tecnología de Alimentos y Procesos Químicos (ITAPROQ), Intendente Güiraldes 2620, Ciudad Universitaria (CP1428), Buenos Aires, Argentina.
Tel. (54-11) 528 59014. E-mail: idrovoalondra@gmail.com

Introducción

La zanahoria es uno de los vegetales más consumidos a nivel mundial. En Argentina se producen aproximadamente 300.000 toneladas por año de zanahorias [2] de los cuales aproximadamente el 30 % corresponde a los residuos que provienen de la cosecha e industrialización [1] y representan pérdidas económicas a los productores así como problemas ambientales. Por otra parte, estos residuos constituyen una fuente valiosa de compuestos bioactivos y de biopolímeros como es el caso de la fibra soluble (pectinas) [3] que podrían ser aprovechados como aditivos/ingredientes útiles en la formulación de alimentos. En el presente trabajo se propuso un método sustentable para extraer pectina de los residuos de zanahoria mediante un pretratamiento con ultrasonido de alta potencia (US), seguido de la extracción con Na_2CO_3 0.1 M. Se evaluó el efecto del ultrasonido sobre el rendimiento, la composición química, el peso molecular y la funcionalidad reológica de la fracción enriquecida en pectinas (FEP) obtenida.

Materiales y Métodos

Se utilizaron zanahorias descartadas por su forma y tamaño. Las mismas fueron lavadas, molidas, liofilizadas y almacenadas a $-18\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose un polvo (PZ). Para la obtención de la FEP, las muestras fueron suspendidas en agua desionizada (5 g:200 ml) para su hidratación. Se realizó luego un pretratamiento con ultrasonido a una frecuencia de 20 kHz durante 20 minutos a una amplitud del 80% (Vibra-Cell VCX750, 750 W, Sonics Materials Inc, EEUU). Se agregó solución concentrada de Na_2CO_3 hasta una concentración final 0.1M (5 g:300 ml) y se mantuvo en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. Luego de este tiempo se filtró y el sobrenadante fue precipitado con 2 volúmenes de EtOH-96%. La FEP fue recuperada por filtración, liofilizada y almacenada a $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Se realizó un segundo tratamiento sin ultrasonido (control). Las determinaciones de hidratos de carbono totales, ácidos urónicos, proteínas y grado de metilación (GM) se realizaron mediante técnicas espectrofotométricas. El peso molecular se determinó mediante GPC (Waters, EEUU). Para la caracterización reológica se prepararon soluciones de FEP en agua desionizada al 2% p/v en presencia de calcio (30 mg Ca^{2+} /g de pectina). Se realizaron ensayos rotatorios (flujo) y oscilatorios (dinámicos) usando un reómetro dinámico (Anton Paar, Austria).

Resultados

El rendimiento de las fracciones fue de 23% y 35.4% (g/100 g de PZ) para la FEP control y para la FEP obtenida con pretratamiento de US respectivamente, siendo este último significativamente mayor ($p < 0,05$). El contenido de hidratos de carbono totales

de las FEPs fue del 75% para la control y 85% para la pretratada con US, existiendo diferencias significativas entre los dos tratamientos. El contenido de ácidos urónicos de la de las FEP control fue de 39% y del 40% para la FEP pretratada con US en su extracción, no observándose diferencias significativas entre los dos tratamientos. Los mismos presentaron un GM no detectable, esperable por la extracción alcalina. El contenido proteínas fue de 5.4 y 2.0% para las FEPs control y pretratada con US, existiendo diferencias significativas entre los dos tratamientos. Los pesos moleculares fueron de las FEPs control y pretratadas con US fueron de 130 y 119 kDa. Los perfiles de viscosidad indicaron un comportamiento pseudoplástico y los espectros mecánicos (G' y G'' versus frecuencia) indicaron que la estructura de sistemas acuosos al 2% p/v de cada FEP en presencia de iones calcio correspondieron a la de "gel verdadero".

Conclusiones

El tratamiento con ultrasonido y Na_2CO_3 es un método eficiente para la extracción de pectina de los residuos de zanahoria dado que permitió extraer todas las pectinas contenidas en el polvo (PZ), en corto tiempo y con baja proporción de solvente extractivo a PZ (300 mL:5g). Las fracciones obtenidas estuvieron constituidas principalmente por carbohidratos totales y un bajo contenido de proteínas. Cuando se realizó el pretratamiento con US se observó un aumento del rendimiento de la FEP en comparación con la FEP control, y con mayores contenidos de azúcares neutros y ácidos urónicos. Las soluciones de pectina mostraron una alta viscosidad inicial (viscosidad Newtoniana) y desarrollaron geles verdaderos en presencia de calcio. Las pectinas aisladas a partir de residuos de zanahoria podrían ser usadas como aditivos bioactivos para la industria alimentaria.

Referencias

- [1] Aimaretti, N., Ybalo, C., Rojas, ML., Plou, F.J., Yori, J.C. (2012). Production of bioethanol from carrot discards. *Bioresource Technology*, 123, 727-732.
- [2] Clementz, A., Torresi, P., Molli, J., Cardell, D., Mammarella, E., Yori, J. (2019). Novel method for valorization of by-products from carrot discards. *LWT Food Science and Technology*, 100, 374-380.
- [3] Nowacka, M., Wedzik, M. (2016). Effect of ultrasound treatment on microstructure, color and carotenoid content in fresh and dried carrot tissue. *Applied Acoustics*, 103, 163-171.

Palabras Claves: residuos, zanahoria, pectinas, caracterización química, caracterización reológica.

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE ACIDOS GRASOS TRANS EN PROCESOS DE FRITURA DEL PLATANO (*MUSA PARADISIACA*) EN SUS DIFERENTES FORMAS DE CONSUMO EN EL ECUADOR

Gómez Gabriela, Guerrero Xavier, Andrés Pérez-González, Piercosimo Tripaldi, Cristian Rojas Villa

Laboratorio de Química-Física de Alimentos. Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del Azuay, Av. 24 de Mayo 7-77 y Hernán Malo. Apartado Postal 01.01.981. Cuenca, Ecuador

*Autor para correspondencia: aperez@uazuay.edu.ec

Introducción

El proceso de fritura, es una forma de preparación y producción de alimentos, que tiene gran acogida, debido a que el tiempo que se utiliza para el mismo permite una cocción rápida de los alimentos y el sabor que estos adquieren tiene buena aceptación. La comida tradicional de muchos países incluye alimentos fritos, y en el caso del Ecuador, la fritura del plátano (*Musa paradisiaca*), en diferentes estados de maduración, es muy difundida.

Se ha observado que el proceso de fritura, cuando se utiliza grasas insaturadas, puede provocar la formación de ácidos grasos trans (AGT), y que estos pueden llegar a transferirse a los alimentos que estén en contacto con los mismos. En el caso del plátano no existe referencias bibliográficas que indiquen la presencia de estos ácidos en los productos obtenidos a partir del proceso de fritura. Estudios realizados sobre el proceso de fritura en general, han demostrado que el reuso del aceite y las temperaturas altas, favorecen a la formación de AGT. [1][2]

Para conocer cómo el proceso de fritura puede generar y transferir los AGT, a los alimentos, se planteó la ejecución de un diseño experimental donde se controlen 3 parámetros de proceso, el tiempo de fritura, la temperatura del aceite y el número de reusos del aceite utilizado. Y en cada uno de los experimentos, se extrajo la grasa total del alimento frito con el fin de determinar la cantidad de AGT presentes. Para la cuantificación de AGT, se realizó utilizando espectrometría infrarroja.

Materiales y Métodos

Fritura

El proceso de fritura fue realizado por inmersión. Para la ejecución de la fritura, se planteó un diseño experimental factorial 2^k , con 3 factores con dos réplicas en el punto central. Los factores a controlar fueron tiempo, temperatura y reuso del aceite. Las condiciones del diseño experimental se presentan en la tabla 1. El desarrollo y análisis del diseño experimental fue realizado en el software Minitab 16.

Tabla 1. Condiciones del diseño experimental aplicado

Tipo de muestra	Patacón			Chips			Bastón			Maduro			
	Variables	Tiempo*	Temp**	Reuso	Tiempo*	Temp**	Reuso	Tiempo*	Temp**	Reuso	Tiempo*	Temp**	Reuso
Mínimo (-1)		2	165	1	3	165	1	12	165	1	2	160	1
Central (0)		3	170	3	3.5	170	3	15	170	3	3	165	3
Máximo (-1)		4	175	5	4	175	5	18	175	5	4	170	5

* Tiempo expresado en minutos
** Temp: Temperatura, expresada en °C

Medición de AGT

La medición de los AGT, se efectuó por espectroscopía infrarroja y para la cuantificación de los AGT, se utilizó el modelo matemático propuesto por Sherazi, [3] el porcentaje de AGT, se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\%AGT = -0.15776 + 1.84724 * (\text{Área}^{(945-990\text{cm}^{-1})})$$

Resultados

La tabla 2, muestra la cantidad de AGT de cada uno de los experimentos del diseño experimental, para cada una de las formas de corte y plátano.

Tabla 2. Ácidos grasos trans de cada diseño experimental.

Experimentos	Acidos Grasos Trans			
	Chips Platano Verde	Bastones Platano Verde	Patacón	Maduro
1	1.44	3.81	4.03	1.23
2	3.39	2.96	2.09	1.65
3	2.44	1.73	1.73	1.48
4	2.32	2.05	2.05	1.8
5	2.53	5.76	3.81	4.41
6	2.32	4.08	3.58	2.81
7	7.63	7.63	5.07	1.78
8	8.43	7.03	6.97	5.03
Punto Central	3.74	4.98	2.33	1.52
Punto Central	4.73	3.83	3.08	1.33

El análisis del diseño experimental, figura 1, 2, 3 y 4, se presentan las variables significativas del diseño experimental, utilizando una gráfica de Pareto de los efectos estandarizados al 95% de confianza.

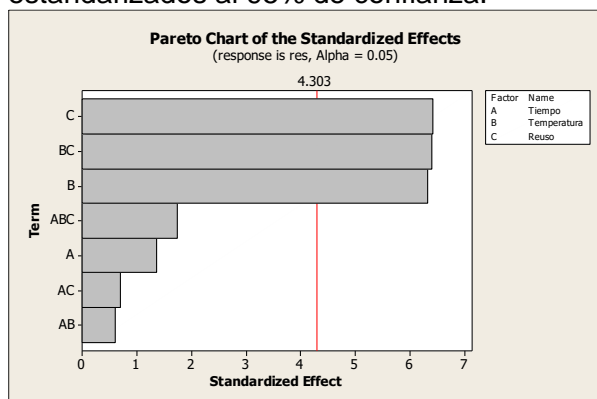


Figura 1. Variables significativas experimento chips plátano verde

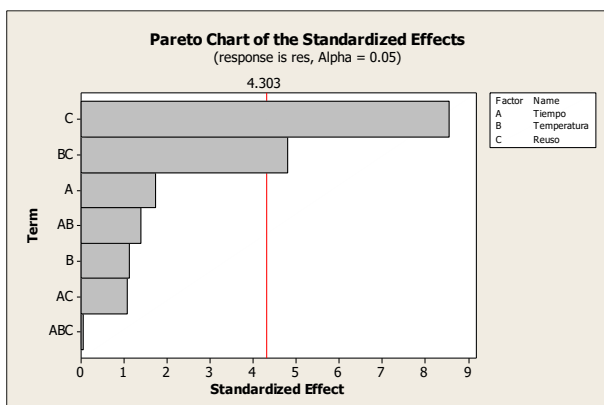


Figura 2. Variables significativas experimento bastones plátano verde

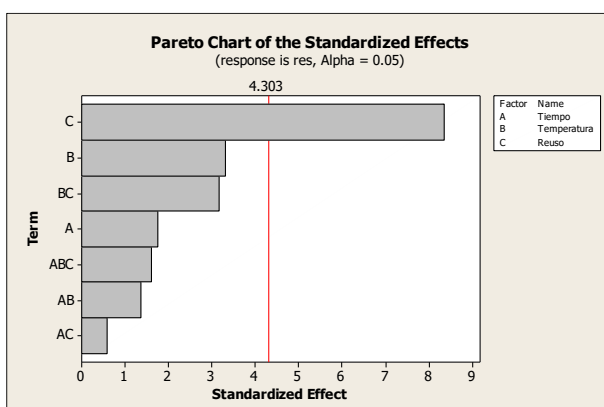


Figura 3. Variables significativas experimento patacón

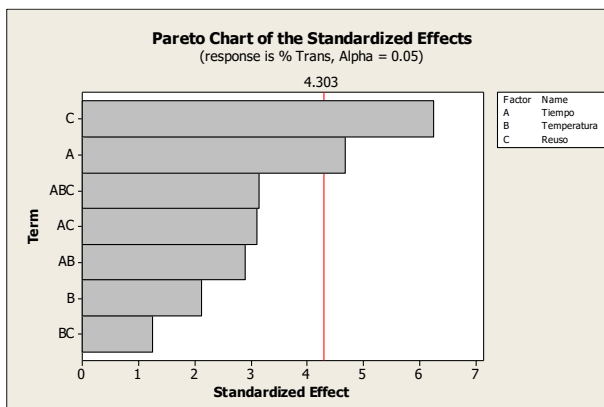


Figura 4. Variables significativas experimento maduro

Conclusiones

El análisis de los diagramas de Pareto, muestra las variables significativas en la generación de AGT, en el corte tipo chips, existen 3 variables, el reuso, la interacción entre el reuso y la temperatura, y la temperatura. En el corte tipo bastón, el reuso y la interacción entre el reuso y la temperatura. Para el corte tipo patacón, solo el reuso, y para el corte tradicional del maduro, el reuso y el tiempo.

De esta forma se evidencia que la variable que más favorece la generación de AGT, es el reuso del aceite, pues en todos los casos es la variable con mayor significancia, sin embargo, se observa que para cada tipo de corte y estado de maduración del plátano existen otras variables que favorecen la presencia de AGT. En el corte de tipo chips, la interacción entre el reuso y la temperatura y la temperatura, casi con la misma



significancia que el reúso. Esto se debe a que la forma del corte permite una rápida absorción de materia grasa, de esta forma mientras mayor sea el reúso del aceite y la temperatura permitirán que el alimento absorba mayor cantidad de AGT. En el corte tipo bastón, la interacción entre el reúso y la temperatura, es significativa también, con menor intensidad que el reúso, este comportamiento se debe a la formación de una costra en la superficie, que es donde se absorberá la mayor cantidad de materia grasa, las que son susceptibles a sufrir cambios por efecto de la temperatura. En el corte patacón solo es significativo el reúso del aceite, de la misma forma que el bastón se forma una costra, pero en este caso la costra es de mayor espesor que en el bastón, pero la materia grasa absorbida, más profunda, ya no interacciona con la temperatura del medio por lo que no sufre cambios para generar AGT. El proceso de fritura del maduro tiene como segunda variable significativa el tiempo, el maduro tiene una gran cantidad de azúcares, que se caramelizan, dando como resultado la eliminación de agua y la generación de moléculas de tamaño menor, lo que permite a la materia grasa introducirse con mayor facilidad en el alimento. Por lo que la cantidad de AGT presentes, depende del tiempo que estos tienen para ingresar en el alimento.

- [1] Suaterna, Adriana. "La Fritura de los Alimentos: El Aceite de Fritura: Revisiones" *Perspect. Nutr. Hum*, vol. 11, no. 1, 2009, pp. 39-53
- [2] Montes, O. Nicolás, et al. "Absorción de Aceite En Alimentos Fritos" *Rev. Chil. Nutr*, vol. 43, no. 1, 2016, pp. 87-97.
- [3] Sherazi. S, et al. "Application of Transmission FT-IR Spectroscopy for the Trans Fat Determination in the Industrially Processed Edible Oils" *Food Chemistry*, vol. 114, no. 1, Elsevier Ltd, 2009, pp. 323-27.

ENSAYOS EXPERIMENTALES DE DESHIDRATACIÓN DE FRUTAS APLICANDO TECNOLOGIAS DE LIOFILIZACION Y SECADO BAJO VACÍO

L. A. Toselli, R. A. Beltrán, M. Mercatante, M. V. Monesterolo.

Grupo de Inv. en Simulación para Ing. Química, GISIQ, FRVM de la UTN, Av. Universidad
450, Villa María, Argentina.

e-mail de contacto: gisiq@frvm.utn.edu.ar

Introducción

Las frutas procesadas resultan de interés por cuestiones relacionadas con un mejor aprovechamiento de los volúmenes de producción, consumo y/o de estacionalidad. Trabajos presentados por FAO estiman pérdidas de un tercio de los alimentos producidos para consumo humano a nivel global (Parzanese, 2011).

Los métodos de secado o deshidratación/liofilización permiten extender su vida útil y obtener un mayor valor agregado, evitando pérdidas de los excedentes. Estos procesos son más costosos, requieren mayores tiempos de operación y consumo de energía para congelar, calentar, sublimar el hielo, condensar el vapor de agua y mantener el vacío (Kumar et al, 2015) (Sagar et al, 2010) (Shyam, 2006).

Los alimentos procesados con estas técnicas adquieren alta rigidez estructural, buena capacidad de rehidratación, baja densidad, conservando propiedades como apariencia, forma, aroma y sabor.

Sus principios básicos consisten en la remoción de la mayor parte del agua del alimento para evitar la actividad enzimática, generando estabilidad microbiológica y química. La diferencia entre ambas tecnologías se encuentra en los porcentuales de humedad final que se alcanza, estableciéndose 2,5% como un límite de secado y por debajo de este valor correspondería considerar al producto como deshidratado (Gaidhani et al, 2015) (Mallik, et al, 2018) (Pragati and Preeti, 2014).

Materiales y métodos

Se realizaron ensayos experimentales a escala laboratorio de liofilizado y secado de frutas bajo vacío utilizando el equipamiento disponible en el GISIQ de la FRVM. Este consiste de un secadero vertical de diez bandejas desmontables localizadas sobre un dispositivo soporte que es inserto en la cámara estanca donde se realiza vacío. El mismo consta de dos secciones con sistema de calefacción por termorresistencias independientes, con regulación automática de temperatura. Este es complementado con un equipo de congelamiento externo para el material a liofilizar. El vacío es generado mediante una bomba con caudal de evacuación de 1 l/s y capacidad operativa máxima de 5 Pa.

Las materias primas fueron pretratadas con operaciones que implicaron cortado según geometrías preestablecidas (incremento de superficies expuestas), lavado/acidificación (reducción del pardeamiento oxidativo), escurrido, secado/deshidratación y/o liofilizado final, evaluándose para diferentes condiciones de vacío, tiempo y temperatura. Se trabajó

con diferentes formatos (cubos y bastones), que pueden ser luego transformados en granulado o polvo y utilizados como ingredientes industriales.

En el congelamiento se hizo un control riguroso de temperatura/tiempo para la solidificación, por cuanto condiciona el tamaño de los cristales dentro de las células y la calidad del producto final, facilitando la eliminación de agua por sublimación.

Para determinar el contenido de humedad de las materias primas, productos en proceso y producto finales se empleó una termobalanza, con fuente de energía halógena para generación de calor por infrarrojo, precisión de 0.001 g, repetibilidad 0.015%, rango de temperaturas 50° a 200°C con ΔT de 1°C, con programa de secado automático y kit de calibración de temperatura

Análisis de Resultados

Se evaluaron materias primas (banana y manzana) con y sin tratamiento ácido a efectos de minimizar las reacciones de pardeamiento.

Durante las experiencias realizadas se observaron claramente las distintas fases propias de la liofilización. Fase 1 o etapa conductiva, que comprende el calentamiento inicial y muestra un rápido incremento hasta un máximo en la velocidad de sublimación. Su duración fue corta (2 horas) removiéndose la mayor parte del agua presente. La fase 2 o etapa difusiva, presentó un descenso importante de dicha velocidad en la medida que transcurrió el secado, progresando paulatinamente hasta los valores finales.

El secado bajo se realizó operando de manera semejante, en cuanto a pretratamiento, pero sin congelamiento.

Con los datos experimentales se obtuvieron las respectivas ecuaciones de operación para secado/liofilización, para cada fase de los diferentes productos analizados.

Conclusiones

De acuerdo con las experiencias realizadas se puede concluir que: a) se ha evaluado la efectividad operativa que presenta el sistema experimental disponible para su aplicación en ambos procesos. b) los resultados obtenidos permiten considerar la factibilidad de avanzar en el procesamiento de otras frutas que, a priori, presentan mayores dificultades de operación por su contenido de agua, estructura física, ej: frutilla o kiwi, entre otros. c) para las geometrías analizadas la manzana alcanza menores valores de humedad final. d) en la primera fase se observó una superposición neta de las curvas de sublimación que demuestran un mejor comportamiento en función de la geometría y no del tipo producto tratado. e) los resultados de velocidades de sublimación y concentración de sólidos presentan mayores diferencias durante el desarrollo de la segunda etapa de liofilización. f) para un mismo tiempo de procesado (4 horas) todos los valores superaron la concentración de sólidos totales pretendida, la diferencia entre los distintos productos difiere en un 2 % máximo. g) en todos los casos, estos presentaban un buen aspecto y mantenían su calidad en relación con sus características organolépticas.

Referencias

Gaidhani. K.A., Harwalkar. M. Bhambere D. Nirgude P. Lyophilization/ Freeze Drying - A Review. World Journal of Pharmaceutical Research. 4, 8, 516-543, (2015).

Kumar Y., Tiwari S. and Belorkar S.A. Drying: An Excellent Method for Food Preservation. International Journal of Eng Studies and Tech Approach. Volume 01, No.8, August, 2015.



Mallik A, Arefin AM, Kundu S, Al Nahian SR, Sakif SA. Drying and Dehydration Technologies: A Compact Review on Advance Food Science. MOJ Food Process Technol 6(1): 00142, (2018).

Parzanese, M. Tecnologías para la Industria Alimentaria Liofilización de Alimentos. Alimentos Argentinos – Liofilización de alimento. Ficha N° 3. Págs. 1 -12. www.alimentosargentinos.gob.ar.

Pragati S. and Preeti B. Technological Revolution in Drying of Fruit and Vegetables. International Journal of Science and Research. 3, 10, 705-711, (2014).

Sagar V., Suresh R. and Kumar P. Recent advances in drying and dehydration of fruits and vegetables: a review. J Food Sci Technol 47 (1),15–26 (2010).

Shyam S. Drying of fruits and vegetables: retention of nutritional/functional quality. Drying technology 24(2): 123- 135, (2006).

OBTENCION EXPERIMENTAL DE BIOETANOL POR APLICACIÓN DE TECNOLOGIA DE COCCION FRIA CON ALTA CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS.

L. A. Toselli ⁽¹⁾, R. A. Beltrán ⁽¹⁾, A. Gallardo ⁽²⁾, D. M. Bosco ⁽²⁾, M. V. Monesterolo ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Grupo de Inv. en Simulación para Ing. Química, GISIQ, FRVM de la UTN, Av. Universidad 450, Villa María, Argentina

⁽²⁾ Ingeniería de proyectos. Área de investigación y desarrollo, Porta Hnos. S.A., Camino a San Antonio km 4,5, Cba, Argentina
e-mail de contacto: gisiq@frvm.utn.edu.ar

Introducción

El proceso de molienda seca, empleando enzimas hidrolizantes del almidón cocido –HACC– es el principal método de producción de bioetanol en Argentina y requiere un consumo intensivo de agua y energía. Otros factores que influyen en el rendimiento son: tipo de sustrato, temperatura y pH, porcentaje de sólidos en suspensión, tiempo de fermentación, tipos de enzima, levaduras y nutrientes añadidos (Lin et al., 2012). La molienda seca con enzimas hidrolizantes de almidón crudo –HACF– es similar al anterior, pero difiere en las enzimas y condiciones de pretratamiento. En ambos el material amiláceo es molido y suspendido en agua en una mezcla con 30% o más de sólidos. Wang et al, 2007, han analizado que la aplicación de las enzimas hidrolizantes del almidón crudo impactan en reducciones de la demanda de energía. Otras investigaciones evaluaron opciones que reducen las dosis de enzimas requeridas manteniendo el rendimiento de etanol (Cinelli et al, 2015) (Robertson et al, 2006). El pretratamiento de gránulos de almidón crudo se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 50 °C, sin gelatinización a alta temperatura que actúa como esterilización. Esto, haría que el proceso HACF sea potencialmente más vulnerable para la contaminación bacteriana, demandando el uso de agentes específicos y/o condiciones de bajo pH (Lam et al, 2014).

Ensayos experimentales con HACF: análisis de resultados

Se realizaron ensayos seriales a efectos de evaluar esta tecnología que abarcaron las distintas etapas, desde molienda hasta fermentación analizando diferentes variables (granulometría y concentración de sólidos, tipos y dosis de enzimas, temperaturas y pH de pretratamiento y fermentación) utilizando cereales de interés regional. Las experiencias fueron realizadas en forma conjunta con el área de ingeniería de la empresa, en el contexto de convenios existentes para la realización de actividades de I+D.

Se emplearon bioreactores de laboratorio (3 l) y planta piloto (150 l), con sistemas de calefacción/refrigeración con control de temperatura y agitación con regulación de RPM, múltiples bocas para alimentación, dosificación, sensado de variables y/o toma de muestras. En los pretratamientos se utilizó la enzima GC626 Acid Alpha Amylase™ que contiene α -amilasa, operando 60 minutos a 48 °C y pH 4,2. Seguido de sacarificación y fermentación simultánea (SFS) durante 60 horas a 33 °C y pH 4,2. Se utilizó STARGENT™ 002, coctel de α -amilasa y glucoamilasa para la hidrólisis del almidón crudo y levaduras Ethanol Red™ aptas para fermentaciones con altos contenido de sólidos (Uthumporn et al, 2010) (Puligundla et al, 2011) (Niu et al, 2017). Para el seguimiento de la evolución composicional de la hidrólisis y fermentación se

utilizó un equipo de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC Agilent-1260 Infinity Manual. Columna Rezex ROA-Organic Acid H+ 8%- Fase Móvil H₂SO₄ 0,005N). Como principales resultados se menciona: determinación de una relación directa entre granulometría de molienda y dosis de enzima que impacta en la concentración final del producto. Los sólidos totales se incrementaron de manera creciente hasta el 32 %, observándose un aumento progresivo de viscosidad que genera ciertos inconvenientes de mezclado (sedimentación). Un límite superior podría establecerse analizando conjuntamente los parámetros: concentración y granulometría de sólidos, viscosidad y proporción de enzima requerida. La conversión a glucosa fue eficiente, con alta producción de etanol en las primeras 6 a 30 horas de fermentación, admitiendo una reducción de tiempo respecto del proceso tradicional que permitiría un mayor rendimiento de las instalaciones, beneficios de costos y volúmenes de producción. Los niveles de ácidos orgánicos en las distintas experiencias no presentaron una concentración atípica, manteniendo las condiciones de esterilización.

Conclusiones

La tecnología HACF alcanzó resultados comprobables a los del proceso HACC y se demostró una buena eficiencia de las enzimas y levaduras utilizadas. Se generaron conocimientos propios operando con alta densidad de sólidos (Very High Gravity-VHG-) que permitieron cuantificar la reducción de la demanda de energía, del consumo de agua de proceso, costos de destilación y volumen de vinazas. El análisis de los mostos de fermentación no mostró mayores diferencias en los perfiles de concentración de etanol (≥ 13 °GL) y congéneres, con rendimientos entre $\geq 85 \leq 90$ %. La reducción global de energía para esta tecnología resultó de 5.5 % para los ensayos de mayor eficiencia.

Referencias

- Cinelli, B.A., L.R. Castilho, D.M. Freire, and A.M. Castro, A Brief Review on the Emerging Technology of Ethanol Production by Cold Hydrolysis of Raw Starch. *Fuel*, 150, 721-729, (2015).
- Lam F., A. Ghaderi, G. Fink, and G. Stephanopoulos. Engineering alcohol tolerance in yeast. *Science*. 3; 346, 71-75, (2014).
- Lin, Y., W. Zhanga, C. Lia, K. Sakakibarab, S. Tanakab, H. Konga. Factors Affecting Ethanol Fermentation Using *Saccharomyces Cerevisiae* BY4742. *Biomass and Bioenergy*, 47, 395-401, (2012).
- Niu D., J. Qiao, P. Li, K. Tian, X. Liu, S. Singh and F. Lu. Highly Efficient Enzymatic Preparation of Isomalto-oligosaccharides from Starch Using an Enzyme Cocktail. *Electronic Journal of Biotechnology* 26, 46-51, (2017).
- Puligundla, P., D. Smogrovicova, V. S. Obulam, and S. Ko, Very High Gravity (VHG) Ethanol Production and Fermentation: a Research Update. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 38, 1133-1134, (2011).
- Robertson, G.H., D.W.S. Wong, C.C. Lee, K. Wagschal, M.R. Smith, and W.J. Orts. Native or Raw Digestion: A Key Step in Energy Efficient Biorefining of Grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 353-356, (2006).
- Uthumporn, U., I.S. Zaidul and A.A. Karim. Hydrolysis of Granular Starch at Sub-gelatinization Temperature Using a Mixture of Amyolytic Enzymes. *Food and Bioproducts Processing*, 88, 47-54, (2010).
- Wang, P., V. Singh, Hua Xue, D.B. Johnston, K.D. Rausch, and M.E. Tumbleson. Comparison of Raw Starch Hydrolyzing Enzyme with Conventional Liquefaction and Saccharification Enzymes in Dry-Grind Corn Processing. *Cereal Chemistry*, 84, 1, 10-14, (2007).

REDUCCIÓN DE REPROCESO EN LÍNEA DE PRODUCCIÓN CONTINUA DE CAMELOS DUROS SIN AZÚCAR

Cipriani, María Gisela

Empresa internacional elaboradora de caramelos duros - Av. Haya de la Torre s/n.
Pabellón Argentina - Ciudad Universitaria – Córdoba, Argentina - Código postal
X5000HUA - Correo electrónico: giselacipriani@hotmail.com

Introducción: La calidad de los productos y servicios, se ha vuelto hoy en día uno de los factores de decisión más importantes en la mayoría de las empresas. Por tal motivo, muchas de ellas implementan diferentes herramientas estadísticas para analizar datos y tomar decisiones. Entre sus objetivos se encuentra reducir la cantidad de retrabajo para mejorar y asegurar la calidad del producto, que conlleva a la satisfacción del cliente externo e interno. Basado en esta problemática, la presente investigación tiene como objetivo identificar la inestabilidad en el proceso productivo de caramelos duros sin azúcar, mediante la aplicación de ingeniería estadística.

El formato de la máquina envasadora de caramelos mide 84 mm de largo, por lo que partiendo de la premisa de que cada paquete contiene 7 caramelos, la altura máxima que podrá tener cada uno es de 12 mm. Además, como las variables peso y altura de los caramelos se encuentran correlacionadas, existe una especificación para la altura de $11,6 \pm 0,4$ mm y una especificación para el peso de $3,8 \pm 0,2$ gr. Aquellas unidades que superan estos límites, ya sea por encima o por debajo, son descartadas por el seleccionador, formando parte del reproceso mencionado con anterioridad. Teniendo en cuenta esta problemática, se consideró apropiado analizar en profundidad el proceso productivo mediante la realización de un diseño experimental que permitió lograr la mejor condición de los parámetros del proceso y obtener una mejora sustancial en la reducción del reproceso.

Objetivos: Determinar la mejor condición de proceso para las variables altura y peso de los caramelos duros sin azúcar, a efectos de optimizar su rendimiento y disminuir el reproceso generado en la etapa de selección.

Materiales y métodos: Para proceder con el estudio, se llevaron a cabo los siguientes pasos: 1) En la etapa de selección de caramelos de la línea de producción, se realizó un relevamiento de la cantidad de reproceso generado en kilos para obtener información de la situación inicial, antes de comenzar con el estudio. 2) A partir de todas las variables de proceso que se emplean en cada una de las etapas de la producción, se seleccionaron aquellas más influyentes sobre la altura y el peso de los caramelos 3) Una vez detectadas las variables de proceso más influyentes, se diseñó un experimento factorial. Para el estudio, se realizaron 8 ensayos, que permitieron evaluar el efecto de 3 variables o factores con dos niveles cada uno, efectuando 2 repeticiones para cada combinación de los niveles elegidos. De esta manera se completaron un total de 16 ensayos. Las variables de respuesta seleccionadas para el estudio fueron la altura y el peso de los caramelos. Las variables de control o factores seleccionados para el diseño del experimento y sus niveles de interés fueron: Velocidad del Cuádruple (Nivel 1: 39% | Nivel 2: 40%), Velocidad Egalizadora-Velocidad Troqueladora (Nivel 1: 48% - 58% | Nivel 2: 49% - 59%) y Apertura de quinto trefilador (Nivel 1: 4,5 cm | Nivel 2: 5 cm). Los datos de los ensayos se analizaron empleando el procedimiento de Análisis de Varianza multifactorial y el test LSD de comparaciones múltiples para observar los efectos significativos. Se trabajó con un nivel de significación del 5%.



Los resultados obtenidos se procesaron con los softwares Minitab (v.18) y SPAC FL. 4) Para corroborar los resultados obtenidos, se realizó una corrida de confirmación en la línea de producción con los valores recomendados por el diseño para cada variable de proceso seleccionada. Posteriormente se relevaron los kilos de reproceso generados en el seleccionador, con el fin de verificar si se presentaba una mejora empleando los nuevos valores de proceso propuestos a partir del diseño realizado.

Resultados: En el análisis estadístico efectuado sobre el peso de los caramelos, se estudiaron las interacciones entre pares de variables encontrando diferencias estadísticamente significativas entre Velocidad del Cuádruple y Velocidad de Egalizadora-Troqueladora. El peso promedio se acerca al valor óptimo de la especificación, cuando la velocidad del cuádruple se setea en 39% y el valor de la Velocidad Egalizadora-Troqueladora se encuentra en 48-58 %. Para la interacción Velocidad de Cuádruple y Apertura de quinto trefilador, los valores que acercan el peso del caramelo a su especificación óptima son 39% para el primero; mientras que para el segundo factor, ambos niveles (4,5 cm y 5 cm) aproximan el caramelo a su peso estándar. Respecto al análisis estadístico efectuado sobre la altura de los caramelos, las interacciones que aproximaron la altura promedio a la altura óptima fueron: Velocidad de Cuádruple en el nivel 39% y Velocidad Egalizadora-Troqueladora en el nivel 49-59%; la Velocidad del Cuádruple en 39% y Apertura de quinto trefilador en 5 cm; y la interacción Velocidad Troqueladora 48-58% y Apertura de quinto trefilador en 4,5 cm.

Conclusiones: Según el análisis estadístico de las variables de proceso estudiadas en el diseño, aquellos niveles que optimizan en forma conjunta el peso y la altura de los caramelos aproximándolos a los valores óptimos de sus especificaciones, son los siguientes: Velocidad del Cuádruple 39%, Velocidad Egalizadora-Troqueladora 49-59% y Apertura de quinto trefilador 5 cm. Con estos valores se realizó la corrida de confirmación, donde se relevaron los nuevos niveles de reproceso generados por el seleccionador, y que fueron contrastados con la situación inicial, antes de que se modificaran los parámetros de la línea de producción.

Comparando los resultados obtenidos en la corrida de confirmación respecto a la situación inicial, el seleccionador descartó un 76% menos de caramelos, pasando de un promedio de descarte de 1,74% por turno, a 0,31% por turno. Aplicando estos nuevos niveles en las variables de proceso estudiadas, se lograría mejorar anualmente el costo del reproceso de la línea de producción de caramelos duros sin azúcar en un 75 %.

Ciencia y Tecnología de Alimentos

Interacción entre la escuela y la universidad en el aprendizaje de la química como experiencia en la articulación de contenidos

Autores: Hilda Fabiana Rousserie, Hugo Rodolfo Cives, Evangelina, Alejandro

Facultad de Ciencias de la Alimentación. Universidad Nacional de Entre Ríos
Av. Monseñor Tavella 1450 - mail: hildarousserie@hotmail.com

El presente trabajo se trata de una actividad experimental de articulación vertical en la que se busca la coordinación de los niveles medios y superiores a través de los contenidos de química general. Los actores que participaron como eje central de la experiencia fueron los estudiantes de la escuela secundaria y los alumnos de primer año de la carrera de Ingeniería en Alimentos, pertenecientes a la Facultad de Ciencias de la Alimentación de la Universidad Nacional de Entre Ríos. El lugar en el que se llevó a cabo esta actividad fue en la planta piloto de la facultad, ya que es el ámbito en el que se realizan las experiencias prácticas de elaboración de alimentos y facilita la articulación con el trabajo de laboratorio de Química General. Se propuso la elaboración de una mermelada de naranja con el objeto de aplicar los conocimientos básicos de química que comprendían observar y registrar los cambios físicos y químicos en función del tiempo y la temperatura, como también la acidez total, pH, grados Brix y densidad. Compartir actividades en la enseñanza de las ciencias con el propósito de articular contenidos, requiere un trabajo en equipo, de distintos actores ubicados en diferentes niveles de conocimiento, lo que permite un acercamiento y entendimiento entre los educadores, los técnicos y los idóneos, entre otros; para lograr aproximar al alumno a un entendimiento y comprensión integral de la realidad, en el contexto de la industria de alimentos y su relación con la química. En este sentido, la tarea del equipo docente que ha llevado a cabo el desarrollo de diferentes actividades en la enseñanza de estas ciencias describe una trayectoria en la que en búsqueda de resultados significativos en el aprendizaje del alumno, ha concluido en un modo de trabajo integral en el que cada uno comparte sus saberes con el fin de ofrecerle al alumno las herramientas adecuadas para que logre una construcción y apropiación de sus nuevos conocimientos acerca de los contenidos de la química. Esta propuesta de trabajo se ha planteado como un reto hacia los propios docentes, como un desafío de compartir “cosas y saberes” que en el aula tradicional no están, y tal vez no estén tan explícitamente en los textos académicos. La necesidad imperante de crear nuevos espacios y modos de enseñanza ha generado en cada uno un repensar de las propias prácticas y proponer actividades conjuntas entre diferentes niveles de la enseñanza como los son los estudiantes del nivel medio y los de la universidad a la cual pertenecen. La planificación de esta experiencia nos ha obligado a explorar con sentido crítico el proceso de enseñanza-aprendizaje y anclarnos en aquellas ideas comunes acerca de dicho proceso de modo que nos permitiera establecer propuestas didácticas válidas para los distintos niveles del saber. Este modo de enseñar permite que el alumno como un sujeto activo durante este proceso de transferencia logre compartir a través del intercambio de experiencias significativas, además, como un modo de anclaje en el enriquecimiento de los procesos de enseñanza lo que le confiere al alumno una gran solidez para sus aprendizajes futuros en la construcción de situaciones más complejas. Como resultado se



obtuvo un accionar participativo de todos los actores involucrados en el proceso de enseñanza y aprendizaje, dado que los alumnos fueron impactados favorablemente con los nuevos conocimientos y los docentes fuimos sorprendidos por el nivel de análisis integral alcanzado en la experiencia desde los contenidos propuestos por los docentes. Finalmente, se concluye que esta experiencia ofreció un nuevo escenario con propuestas de trabajo coherentes y con unidad de contenidos, lo que facilitó el trabajo grupal permitiendo la reflexión crítica sobre el propio quehacer, lo que posibilita el desarrollo de un pensamiento crítico y complejo que es lo que demanda hoy la universidad.

Referencias

- Ausubel, D. P. Adquisición y retención del conocimiento. Una perspectiva cognitiva. Editorial Paidós. (2000).
- Cabrera, D. H. Lo tecnológico y lo imaginario. Las nuevas tecnologías como creencias y esperanzas colectivas. Editorial Biblos.(2006).
- Coll, C. Psicología de la educación y prácticas educativas mediadas por las tecnologías de la información y la comunicación. Una mirada constructivista. Sinéctica, 25, 1-24. (2004).
- Fischer, E. P. La otra cultura. Lo que debería saber de las ciencias naturales. Galaxia Gutenberg. (2003).
- Garrison, D. Randy, Innes M.Cleveland. Facilitating cognitive presence in online learning: Interaction is not enough 19 (3), 133-148. En: American Journal of Distance Education, (2005).
- Queraltó, R. Mundo, tecnología y razón en el fin de la modernidad. ¿Hacia el hombre "more técnico"? UPP-Universitas. (1993)

OBTENCIÓN DE EXTRACTOS FENÓLICOS A PARTIR DE ALPISTE PARA CONSUMO HUMANO

Ximena Durruty^{1,2}, Isabel Riccobene¹, Susana Nolasco^{1,2}, Marcela Rodríguez^{1,3}

¹ TECSE, Dpto. Ingeniería Química y Tecnología de los Alimentos, Facultad de Ingeniería, UNCPBA, Av. del Valle 5737, 7400, Olavarría, Buenos Aires.

² CIC - Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

³ CCT Tandil (CONICET), Pinto 399, 7000, Tandil, Buenos Aires.

mariamarcelarodriguez@hotmail.com

Introducción

El alpiste es un cereal que se cultiva principalmente en Canadá (75,6% de la producción mundial), Tailandia (10,7%) y Argentina (6,4%) (Cogliatti y col., 2014). La presencia de espículas en sus cáscaras, pequeños tricomas de sílice, imposibilitaba su aprovechamiento para consumo humano debido a sus riesgos potenciales para la salud, siendo el alpiste destinado mayormente a la alimentación de aves ornamentales (Li y col., 2011). En 1997, se registró en Canadá el primer cultivar sin espículas (granos glabros) denominado “CDC María” a partir de la eliminación de los tricomas mediante mutagénesis y, en la actualidad, han sido desarrolladas otras dos variedades (“CDC Togo” y “CDC Bastia”) (Li y col., 2011). Si bien el uso de alpiste apto para consumo humano es incipiente, el alto valor biológico dado por los compuestos fenólicos y el contenido proteico, hacen que este cultivo haya despertado interés para su aprovechamiento en alimentación humana, para la elaboración de alimentos funcionales o alimentos libres de gluten, como así también, en alimentación animal y en aplicaciones medicinales (Chen y col., 2016). Los compuestos fenólicos en el alpiste, al igual que en otros cereales, se encuentran en mayor proporción en sus cáscaras y ligados covalentemente a compuestos estructurales de las células (fenólicos ligados). El objetivo del trabajo fue la obtención y caracterización de extractos del grano entero y de la cáscara de alpiste apto para consumo humano, mediante un proceso de extracción sólido-líquido de los compuestos fenólicos libres y ligados.

Materiales y métodos

Se trabajó con alpiste del cultivar “CDC María” (granos enteros y cáscaras), proveniente de una empresa de Olavarría. Las cáscaras fueron obtenidas por descascarado mecánico de los granos en un descascarador centrífugo a escala piloto. El proceso de extracción sólido-líquido se realizó con agitación mecánica (150 rpm) a partir de las muestras libres de lípidos y con tamaño de partícula menor a 0,42 mm. Para obtener los fenólicos libres se realizaron tres extracciones consecutivas de 1 h con etanol acuoso (75% v/v) como solvente (relación muestra/solvente: 1/10 p/v y a 25°C). La obtención de los fenólicos ligados se realizó a partir del residuo sólido del proceso de extracción de fenólicos libres, mediante una hidrólisis con OHNa 2 M (muestra/solvente: 1/20) y posterior neutralización con HCl 6 M (pH <2,0), seguido de una extracción con acetato de etilo (tres extracciones consecutivas de 15 minutos, relación muestra/solvente: 1/20 y a 25°C). Todos los extractos fueron liofilizados y caracterizados en relación al rendimiento, contenido de fenoles totales (ensayo de Folin-Ciocalteu), flavonoides (método del tricloruro de aluminio en medio básico) y actividad antioxidante (expresada como % de inhibición de radicales DPPH).

Resultados y discusión

Los granos de alpiste del cultivar “CDC María” tenían una humedad de $10,7 \pm 0,12\%$ base seca (b.s.) y un contenido de aceite de $6,5 \pm 0,04\%$ b.s. A su vez, el grano estaba constituido por un $19,8 \pm 0,17\%$ b.s. de cáscara, la cual poseía una humedad del $8,8 \pm 0,02\%$ b.s.

El análisis estadístico de los resultados permitió detectar una interacción significativa ($p \leq 0,05$) entre las muestras (grano, cáscara) y el tipo de extracto (EFB: extracto de los fenólicos libres; EFG: extracto de los fenólicos ligados), tanto para el rendimiento de extracto como para los fenoles totales, los flavonoides y la actividad antioxidante. El rendimiento del extracto de fenólicos libres del grano entero desgrasado ($9,84 \pm 0,66\%$ b.s.) fue superior al obtenido de la cáscara desgrasada ($2,81 \pm 0,19\%$ b.s.), lo que podría atribuirse a las proteínas y a los carbohidratos presentes en el endosperma del grano de alpiste que se solubilizan en solventes orgánicos, tales como el etanol. Por el contrario, para los fenólicos ligados, el rendimiento de extracto de la cáscara desgrasada ($5,89 \pm 0,93\%$ b.s.) fue mayor al del grano entero desgrasado ($1,70 \pm 0,0001\%$ b.s.).

Analizando las características de los extractos, se observó que el contenido de fenoles totales y de flavonoides, así como el valor de la actividad antioxidante, fueron mayores en los EFG respecto a los EFB, tanto para la cáscara como para el grano entero.

El extracto de fenólicos libres correspondiente a la cáscara (EFBc) presentó un contenido de fenoles totales y una actividad antioxidante ($5,45 \pm 0,31$ g equivalente a ácido gálico/100 g de extracto y $20,60 \pm 0,03\%$, respectivamente) superior al respectivo del grano entero (EFBg) ($2,79 \pm 0,16$ g equivalente a ácido gálico/100 g de extracto y $9,85 \pm 0,77\%$, respectivamente). Similar comportamiento se observó en los extractos de los fenólicos ligados (EFGc: $19,68 \pm 0,06$ g equivalente a ácido gálico/100 g de extracto y $78,67 \pm 1,18\%$; EFGg: $5,38 \pm 0,35$ g equivalente a ácido gálico/100 g de extracto y $35,07 \pm 2,80\%$, respectivamente). Si bien, también el contenido de flavonoides en EFBc ($2,10 \pm 0,15$ g equivalente a catequina/100 g de extracto) fue superior al contenido en EFBg ($1,00 \pm 0,04$ g equivalente a catequina/100 g de extracto), los extractos correspondientes a fenólicos ligados presentaron un comportamiento inverso ($6,27 \pm 0,05$ g equivalente a catequina/100 g de EFGg y $4,14 \pm 0,14$ g equivalente a catequina/100 g de EFGc).

De los resultados obtenidos se concluye que la cáscara del grano de alpiste del cultivar “CDC María”, potencial residuo del procesamiento industrial de los mismos, es una fuente viable para la obtención de extractos fenólicos con potencial aplicación industrial, aportando mayor cantidad de producto y mejor calidad del mismo (fenoles totales y actividad antioxidante) la extracción de los fenólicos ligados.

Bibliografía

- Chen, Z., Yu, L., Wang, X., Gu, Z. y Beta, T. (2016). Changes of phenolic profiles and antioxidant activity in canaryseed (*Phalaris canariensis* L.) during germination. Food Chemistry, 194:608-618.
- Cogliatti, M., Bodega, J. y Dalfonso, C. (2014). El cultivo de Alpiste (*Phalaris canariensis* L.), 1a ed. - Tandil: Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. 158 p.
- Li, W., Qiu, Y., Patterson, C.A. y Beta, T. (2011). The analysis of phenolic constituents in glabrous canaryseed groats. Food Chemistry, 127:10-20.

COMPUESTOS BIOACTIVOS DE LA CÁSCARA DE GIRASOL: FENÓLICOS LIBRES Y LIGADOS

Ximena Durruty^{1,2}, Natalia Laburdiba¹, Susana Nolasco^{1,2}, Marcela Rodríguez^{1,3}

¹ TECSE, Dpto. Ingeniería Química y Tecnología de los Alimentos, Facultad de Ingeniería, UNCPBA, Av. del Valle 5737, 7400, Olavarría, Buenos Aires.

² CIC - Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

³ CCT Tandil (CONICET), Pinto 399, 7000, Tandil, Buenos Aires.

mariamarcelarodriguez@hotmail.com

Introducción

La creciente demanda de productos alimenticios procesados condujo, como consecuencia, a un aumento sustancial de desechos sólidos (residuos y/o subproductos) generando grandes controversias económicas y ambientales en las plantas procesadoras de alimentos (Baiano, 2014). Varios investigadores han reportado sobre el alto potencial de estos residuos como fuente de compuestos bioactivos (fenólicos, entre otros), con posibles aplicaciones en la industria de alimentos y para la fabricación de productos farmacéuticos y cosméticos. Los compuestos fenólicos se presentan en forma de libres (solubles en solventes orgánicos) o ligados covalentemente a compuestos estructurales de la pared celular (liberados mediante una hidrólisis ácida o básica) (Chen y col., 2016). En este sentido, la cáscara del grano de girasol (*Helianthus annuus* L.), residuo de la industria aceitera, es considerada una fuente potencial de compuestos fenólicos (0,7-5,4% del total de fenólicos presentes en el grano), dependiendo el contenido principalmente, de la materia prima (tipo de híbrido) y del método de extracción (Szydłowska-Czerniak y col., 2011). Por ello, el objetivo del presente trabajo fue comparar el contenido de compuestos fenólicos libres y ligados de la cáscara de dos híbridos de girasol con características diferenciales, así como de sus extractos.

Materiales y métodos

Se trabajó con granos de girasol de características diferenciadas: híbrido de cáscara negra SPS3120 (Syngenta) e híbrido de cáscara estriada CF201 (Advanta Semillas S.A.I.C.), provenientes de Balcarce. Las cáscaras fueron obtenidas por descascarado mecánico de los granos enteros (descascaradora centrífuga piloto, 3700 rpm). Previa molienda (tamaño de partícula: <0,42 mm) y eliminación de lípidos (equipo soxhlet, n-hexano, 4 h), se extrajeron los compuestos fenólicos libres mediante etanol 75% (tres extracciones consecutivas de 1 h, relación muestra/solvente: 1/10 p/v, 25°C, agitación mecánica). La obtención de los compuestos fenólicos ligados se realizó a partir del residuo sólido (sin fenólicos libres), mediante una hidrólisis con OHNa 2 M (muestra/solvente: 1/20) y posterior neutralización con HCl 6 M (pH <2,0), seguido de una extracción con acetato de etilo (tres extracciones consecutivas de 15 minutos, relación muestra/solvente: 1/20, 25°C y agitación mecánica). Los extractos obtenidos fueron liofilizados y caracterizados en relación al rendimiento, fenoles totales (ensayo de Folin- Ciocalteu), flavonoides (método del tricloruro de aluminio en medio básico) y actividad antioxidante (expresada como % de captura de radicales ABTS).

Resultados y discusión

Las cáscaras de los híbridos de girasol SPS3120 y CF201 presentaron humedades de 11,2±0,7 y 11,7±0,1% base seca (b.s.), respectivamente.

El rendimiento del extracto correspondiente a los compuestos fenólicos libres (EFB) fue significativamente superior ($p \leq 0,05$) para el híbrido de cáscara negra ($3,14 \pm 0,06\%$ b.s.) respecto al del cáscara estriada ($2,63 \pm 0,01\%$ b.s.). Por el contrario, el rendimiento del extracto que contiene a los compuestos fenólicos ligados (EFG) fue mayor para el híbrido CF201 ($2,66 \pm 0,03\%$ b.s. vs $1,85 \pm 0,23\%$ b.s.). Por otra parte, mientras que para el híbrido CF201, los rendimientos EFB y EFG fueron similares, la cáscara del híbrido SPS3120 rindió un mayor EFB.

Las cáscaras de ambos híbridos presentan mayor ($p \leq 0,05$) contenido de fenoles totales libres ($326,62 \pm 8,58$ y $260,46 \pm 5,51$ mg equivalente a ácido gálico/100 g de cáscara b.s., para SPS3120 y CF201, respectivamente) que fenoles totales ligados ($268,39 \pm 3,12$ y $177,00 \pm 5,74$ mg equivalente a ácido gálico/100 g de cáscara b.s., para SPS3120 y CF201, respectivamente), sin embargo el extracto EFG de SPS3120 es el que presentó mayor contenido de fenólicos totales ($146,44 \pm 20,04$ mg equivalente a ácido gálico/g de extracto).

En relación a los flavonoides (mg equivalente a catequina/100 g de cáscara b.s.), para SPS3120 los compuestos libres y ligados alcanzaron valores de $167,37 \pm 4,39$ y $85,02 \pm 5,45$ y para CF201, los valores fueron de $138,83 \pm 3,15$ y $52,21 \pm 3,25$, respectivamente, siempre en todo los casos significativamente mayores en SPS3120. Cabe destacar, que para ambos híbridos el contenido de flavonoides libres fue significativamente ($p \leq 0,05$) superior al de los ligados. Mientras que los EFB de ambos híbridos y EFG de SPS3120 presentaron contenido de flavonoides entre $46,17$ y $53,32$ mg equivalente a catequina/g de extracto, EFG de CF201 presentó significativamente el más bajo contenido ($19,59$ mg equivalente a catequina/g de extracto).

Así mismo, al comparar los híbridos entre sí, se detectó que las cáscaras de SPS3120 presentan valores tanto de fenoles totales como de flavonoides significativamente ($p \leq 0,05$) más altos a los obtenidos para el híbrido CF201.

La actividad antioxidante (% de captura de radicales ABTS) que presentaron los extracto EFB y EFG correspondientes al híbrido SPS3120 fue de $40,55 \pm 0,68$ y $30,67 \pm 0,28\%$, respectivamente, y las correspondientes al híbrido CF201 fueron de $34,13 \pm 0,38$ y $33,98 \pm 1,63\%$, diferenciándose significativamente solamente el extracto EFB de SPS3120 por su mayor actividad antioxidante.

De los resultados obtenidos se concluye que el contenido de compuestos fenólicos (libres y/o ligados) en la cáscara de girasol depende del tipo de híbrido (cáscara negra o estriada). Además, el tipo de híbrido influye sobre el rendimiento y calidad de los extractos fenólicos obtenido de sus cáscaras. Asimismo se detectó la necesidad de purificar dichos extractos y/o determinar cuali y cuantitativamente cada compuesto fenólico presente, a fin de obtener un extracto fenólico con potencial aplicación en la formulación de alimentos funcionales así como para su empleo en la industria farmacéutica y nutracéutica a partir de un residuo de la industria aceitera, constituyendo una alternativa para otorgar valor agregado a la cáscara de girasol y al mismo tiempo, disminuir los desperdicios agroindustriales.

Bibliografía

- Baiano, A. (2014). Recovery of biomolecules from food wastes: a review. *Molecules*, 19: 14821-14842.
- Chen, Z., Yu, L., Wang, X., Gu, Z., Beta, T. (2016). Changes of phenolic profiles and antioxidant activity in canary seed (*Phalaris canariensis* L.) during germination. *Food Chemistry*, 194: 608- 618.
- Szydłowska-Czerniak, A., Trokowski, K., Szlyk, E. (2011). Optimization of extraction conditions of antioxidants from sunflower shells (*Helianthus annuus* L.) before and after enzymatic treatment. *Industrial Crops and Products*, 33: 123-131.

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNA BEBIDA VEGETAL A BASE DE ARROZ INTEGRAL

Díaz, E., Emili, Y., Quiñonez, M., Basilio Fabris, N., Cardone, E., Bruno, F., Burgio, A.
y Padín E.

Nanoteal. Laboratorio de Nanotecnología y producción de Alimentos
Departamento de Ciencia y Tecnología. Universidad Nacional de Quilmes
Roque Sáenz Peña 352, Bernal, Argentina.

emilsepadin@gmail.com

Introducción

En la actualidad se ve incrementado el uso de bebidas vegetales no solo por gusto personal sino que estas pueden ser un buen sustituto de la leche vacuna en personas que poseen intolerancia a la lactosa o enfermedades como el colesterol.

Estas bebidas pueden ser de legumbres, cereales o frutos secos, aportándole al consumidor todas las propiedades nutricionales y nutraceuticas de estos.

El arroz con cáscara integral es conocido por poseer mayores características nutricionales que el arroz blanco aunque muy pocas personas lo incluyen en sus dietas. El arroz integral es un buen antioxidante natural ya que posee magnesio y selenio, a su vez esto ayuda a reforzar el sistema inmunológico y a prevenir el cáncer. No hay que dejar de mencionar que contiene nutrientes buenos para la salud como grasas no saturadas, niacina y vitamina B6, dichas sustancias ayudan a regular los niveles de colesterol.

El objetivo de este trabajo es obtener una bebida vegetal a base de arroz integral, y de esta manera el consumidor puede tener a su alcance todas las propiedades nutricionales que aporta el arroz integral.

Metodología y resultados

a) Obtención de la bebida de arroz

Para la obtención de la bebida vegetal, se colocaron en una olla de aluminio los 139.02 g de arroz integral, previamente sometidos a 3 lavados con agua corriente para eliminar el almidón presente en los granos. Posteriormente se le adicionó 750 ml agua mineralizada, 3 ml de aceite vegetal y 1,29 g de sal de mesa. La mezcla se calentó a fuego mínimo hasta llegar a su punto de ebullición, una vez llegado a dicho estado se revolvió durante 15 (quince) minutos esporádicamente. Se retiró la olla del fuego y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

La mezcla resultante fue triturada en una licuadora agregando 650 ml agua mineral y luego se filtró con una bolsa de lienzo de algodón doble para separar los restos de arroz molido de la bebida, se obtuvo un volumen final de 1400 ml de bebida lista para consumir. La bebida vegetal resultante se embotelló y se almacenó a en refrigeración hasta el momento de realizar las determinaciones.

b) Caracterización físico-química

A la bebida vegetal obtenida se le determinaron: densidad, pH, acidez titulable, porcentaje de acidez, índice de acidez, masa seca, punto de ebullición y vida útil.

Densidad: fue determinada con un método análogo al del picnómetro donde se utilizó un matraz aforado de 25 ml, la determinación se realizó a 15 °C, para poder ser comparada con el valor de densidad de la leche vacuna, el ensayo por triplicado dando como resultado un valor de densidad de 1,082 mg/ml.

pH: se usó un pHmetro digital, la determinación se realizó a 25 °C a los tiempos 0, 2, 8 y 11 días obteniendo como resultado 5,99, 6,12, 5,80 y 5,84 respectivamente.

Acidez valorable, porcentaje de acidez e índice de acidez: la acidez se determinó mediante una titulación ácido-base en la cual se usó como titulante NaOH(0,0929 M) y fenolftaleína como indicador del punto final de la titulación. La determinación se realizó a temperatura ambiente (25°C) y por triplicado. Los valores obtenidos fueron acidez 2361 mg/l (miligramos de ácido oleico por litro de muestra), porcentaje de acidez 0,2361% e índice de acidez 0,3228 mg de NaOH/g (los miligramos de hidróxido necesarios para neutralizar 1 gramo de muestra).

Masa seca: se determinó mediante el secado de 10 g de muestra a 105 °C durante 24 hs. Las determinaciones se realizaron por duplicado dando como resultado 12,93 % .

Punto de ebullición: en un tubo de ensayo se colocaron 5 ml de bebida vegetal y se la calentó hasta ebullición y se tomó la temperatura, por triplicado, dando como resultado 89,4 °C.

Vida útil: se define a la vida útil como el período de almacenamiento a 4 °C en el que la variación de pH se mantiene entre el 10% del pH de la bebida al día de su elaboración (pH⁰). Para esta determinación se utilizaron los valores de Ph determinados anteriormente, el resultado obtenido de vida útil fue de 11 días.

Discusión y conclusiones

Al analizar los resultados en el caso de la densidad podemos ver que este valor, 1.082 mg/ml es muy semejante al reportado para la leche vacuna el cual es de 1,032 mg/ml a 15 °C, este resultado es favorable ya que el consumidor no encontraría diferencias en boca a la hora de consumir esta bebida vegetal.

Los valores de pH y de acidez están estrechamente relacionados, como podemos observar las muestra presentan un pH levemente ácido y un porcentaje de acidez bajo. Si analizamos la variación de pH vemos que este presenta un aumento en el día dos y vuelve a bajar en los días siguientes, este comportamiento también fue reportado por Rojas (2012) para la bebida de avena.

Al realizar el seguimiento de los valores de pH en el tiempo para la determinación de la vida útil se puede establecer esta en 11 días. Sin embargo habría que realizar un estudio de crecimiento microbiológico para comprobar la caducidad de la misma.

Desde hace algunos años hay una marcada tendencia a la introducción de alimentos naturales a la dieta diaria, no solo en el país sino que también a nivel mundial, por eso estamos convencidos que las bebidas vegetales, en este caso la bebida vegetal a



base de arroz integral, es una muy buena alternativa de alimento saludable para ser incluido en la dieta diaria.

Referencias

Atarés Huerta Lorena. *Determinación de la densidad de un líquido con el método del picnómetro*. Departamento de Tecnología de los alimentos, Universidad Politécnica de Valencia.

Rojas Patricia. *Desarrollo y Caracterización de una nueva bebida de avena*, Master de Calidad, Desarrollo e Innovación de Alimentos; Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agrarias, Universidad de Valladolid (Campus de Valencia), Curso 2011-2012.

CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE PECTINA DE UVA *RED GLOBE*

Mariana LABORDE^{1,2,3}, Julia TASCA^{1,3}, Gastón BARRETO^{1,3}, Ana PAGANO^{2,3}

¹Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

²Núcleo Tecnología de Semillas y Alimentos (TECSE),

³Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos,
Fac. Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires
(UNICEN), Av. del Valle 5737, 7400 Olavarría, Argentina.
mariana.laborde@fio.unicen.edu.ar

Introducción

Las pectinas se componen de una columna vertebral de moléculas de ácido galacturónico unidos por enlaces glucosídicos α -D-(1,4). Muchos residuos del ácido galacturónico se esterifican para formar ésteres metílicos. El grado de esterificación (DE), porcentaje de grupos carboxilo esterificados con metanol, puede oscilar entre 0 y 100%. Las pectinas donde más de la mitad de los grupos carboxilo están en forma de éster metílico son clasificadas como pectinas de alto metoxilo (DE>50 %), el resto de los grupos carboxilo están como mezcla de ácido libre y sal; mientras, las pectinas de bajo metoxilo tienen DE<50%, los grupos carboxilo están en forma de éster metílico [1].

La funcionalidad y calidad de las pectinas de las frutas dependen de la variedad, el procesamiento y los factores ambientales [2].

La uva de mesa variedad *Red Globe* se destaca por sus racimos de gran tamaño (peso aproximado 800 g), pedúnculos largos y delgados, bayas esféricas rojo-rosadas de piel gruesa y alto calibre (6,5-10,8 g/fruto; 24-32 mm) [3,4]. El contenido de pectinas reportado para variedades de uvas *Vitis vinífera* varía en un rango de 0,09-0,65%, expresadas como pectato de calcio [5].

Metodología

- **Extracción y de análisis**

La uva se cortó en pequeños trozos y se sometió a un tratamiento con ultrasonido durante 20 minutos a 45°C. Posteriormente se realizó la hidrólisis ácida, tratando la muestra con agua acidula con ClH 37% hasta pH=2, con relación muestra/solución 1:3 (v/v) durante 30 minutos a 80°C con agitación continua. Luego se filtró en colador de orificios pequeños. El filtrado se precipitó con etanol al 96% con relación 1:1 (v/v). El gel precipitado se filtró y se secó en estufa [6].

- **Determinación del peso equivalente (PE) y acidez libre (AL)**

El PE y la AL se calcularon mediante ecuaciones [7]. A 0,5 g de la muestra se le agregaron 5 mL de etanol, 1g de cloruro de sodio, 100 mL de agua destilada y dos gotas rojo de fenol como indicador. La mezcla se tituló con NaOH 0,1 N hasta observar el cambio de color. La solución neutralizada se reservó para la determinación subsiguiente del porcentaje de metoxilo.

- **Determinación del contenido de metoxilo (MeO)**

A la solución neutra proveniente de la determinación de PE se le agregaron 25 mL de NaOH 0,25 N, se agitó y se mantuvo en reposo 30 minutos. Se adicionaron 25 mL de HCl 0,25 N y se tituló con NaOH 0,01 N hasta viraje de color [7].

- **Determinación del grado de esterificación (DE)**

Se calculó relacionando los miliequivalentes de solución de NaOH gastados en la titulación de determinación MeO (meqB) y la suma de miliequivalentes gastados entre la titulación de determinación PE y la titulación de determinación MeO (meqA+meqB) [8].

- **Determinación del contenido de ácido anhídrido galacturónico (AAG)**

Se determinó teniendo a partir de AL y MeO [8].

- **Análisis por Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

Muestras secas de pectina de Red Globe y comercial (Genu™, CPKelco) se analizaron por FTIR en el rango 4000-400 cm^{-1} (resolución 4 cm^{-1}) utilizando la técnica de peletizado con KBr [9].

Resultados y conclusiones

- **Propiedades fisicoquímicas de la pectina de la uva Red Globe**

La AL de la pectina extraída de la uva ($0,69 \pm 0,01$ meq/g) estuvo levemente por encima de algunas pectinas comerciales ($0,28-0,62$ meq/g) [6,8]. Esto puede deberse a que la AL se incrementa a medida que el pH de extracción es más ácido.

El MeO de la pectina de uva fue menor al 7% ($1,74 \pm 0,07\%$), indicando que es de bajo metoxilo [6], lo cual fue corroborado por DE ($44,71 \pm 1,33\% < 50$).

El AAG (indicativo del grado de pureza) de la pectina de uva ($34,62 \pm 0,63\%$), fue superior, p.e., a la pectina de cáscara de cacao (12,5%) [9].

El PE en la pectina de uva ($1441,32 \pm 15,92$ mg/meq) resultó menor que el reportado por otros autores para pectinas comerciales (rango 1500-3600 mg/meq) [6, 9].

- **Análisis comparativo por FTIR**

En el análisis FTIR de las pectinas de uva y comercial bajo metoxilo (patrón) se observaron bandas características en 1640 y 1745 cm^{-1} , indicativas de la presencia de grupos carboxilos libres y esterificados. En la pectina comercial también se observaron señales en la región de 3300–3500 cm^{-1} , asignándoselas a vibraciones características del grupo amino (confirmando la información de la ficha técnica del fabricante), lo que indicaría una amidación parcial de la pectina.

Basado en la relación de las áreas de las bandas características, se dedujo el grado de esterificación (área banda a 1745 cm^{-1} dividida por suma de áreas de bandas a 1745 y 1640 cm^{-1} [10]. Esta relación de área fue 0,37 para la uva, valor próximo al de



la pectina comercial de bajo metoxilo (0,25), por lo que se infiere que la pectina extraída de *Red Globe* también lo es, resultados coincidentes con las determinaciones analíticas.

Referencias

- [1] Badui, D.S. (1993). Editorial Alhambra Mexicana.
- [2] Chang, K.C., Dhurandhar N., You, X., & Miyamoto, A. (1994). *J. Food Science*, 59(3), 602-605.
- [3] INIA-INDAP. (2017). Chile.
- [4] Callejas Rodríguez, R., Brayovic Piñones, M., Peppi Aronowsky, C., & Kania Kuhl, E. (2011). *Rev. FCA-UNCUYO*, 43(1), 127-141.
- [5] Baker, R.A. (1997). *J. Food science*, 62(2), 225-229.
- [6] Campo-Vera, Y., Villada-Castillo, D.C., & Meneses-Ortega, J.D. (2016). *Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(1), 103–109.
- [7] Owens, H.S., McCroady, R.M., Shepherd, A. D., chultz, T.H.S., Phippen, E.L., Swenson, H.A., Miers, J.C., Erlandsen, R.F., & Maclay, W.L. (1952). *Bureau of Agricultural and Industrial Chemistry, Agricultural Research Administration, U.S.*
- [8] Mendoza-Vargas, L., Jiménez-Forero, J., & Ramírez-Niño, M. (2017). *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.*, 20(1), 131-138.
- [9] Rosas Mendoza, M.E., & Fernández Muñoz, J.L (2012). *Superficies y Vacío*, 25(1), 8-13.
- [10] Manrique, G.D., & Lajolo, F.M. (2002). *Postharvest Biology and Technology*, 25(1), 99–107.

MICROENCAPSULACIÓN DE OLEORRESINA DE PIMENTÓN DULCE CON GOMA BREA: CARACTERIZACIÓN Y EFICIENCIA DE ENCAPSULACIÓN

Garzón Silvana^{1,2}, Wierna Victoria¹, Molina José¹, Davies Lilian¹, Bonini Norberto¹

¹Facultad de Ciencias Exactas, UNSa, INIQUI, Avda. Bolivia 5150 - Salta – Capital.

²Becaria EVC – CIN - e-mail: silvanagarzon98@gmail.com

Abreviaciones: ORP (oleorresina de pimentón), GB (goma brea).

Introducción

La preparación de encapsulados es una técnica frecuentemente empleada para proteger sustancias sensibles a la luz o al oxígeno. Si bien, entre los materiales de pared frecuentemente utilizados se encuentran la goma arábiga y/o los alginatos entre otros, en el presente trabajo se prepararon y caracterizaron microencapsulados de ORP, utilizando GB (*Cercidium praecox* y *Cercidium australe*) como material alternativo de pared. Para ello, se puso a punto la técnica de obtención de emulsiones de ORP con GB; investigándose la formulación para proporcionar una adecuada estabilidad. El secado de los encapsulados se realizó mediante secado por spray (spray-drying) y en evaporador rotatorio. Se evaluó la eficiencia de la encapsulación determinando el color ASTA en acetona (método ASTA 20.1). La morfología de los encapsulados se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Materiales y métodos

Preparación y caracterización de las emulsiones: Se prepararon emulsiones por disolución de GB en agua y posterior agregado de la ORP como para obtener 30 mL de mezcla, manteniendo en todos los casos un 23 % de “sólidos” totales (GB + ORP) y variando la cantidad de ORP. Las emulsiones se obtuvieron por homogeneización de la mezcla a distintos tiempos, a 21.000 rpm (CATx120 Ingenieurbüro M. Zippered CmbH). Su estabilidad se determinó siguiendo la separación de las fases en función del tiempo a dos temperaturas distintas: 25 y 70 °C. El tamaño de gota, la dispersión del tamaño y la inclusión de la ORP en la fase oleosa se evaluó por observación en microscopio óptico (x100).

Preparación de los encapsulados y caracterización: Se utilizaron dos técnicas de secado: a) secado en rotavapor (70 °C y 50 mmHg), b) secado por spray. La humedad de los encapsulados se determinó por secado en estufa de vacío (50 mmHg) a 70 °C durante 7 horas. La morfología de los encapsulados se evaluó por microscopía SEM de muestras metalizadas.

Cuantificación de la cantidad de ORP y eficiencia de la encapsulación: La cantidad de ORP incorporada se determinó por el método ASTA 20.1 [1]. Para ello, 100 mg de sólido se hidrataron con agua destilada (0,5-0,7 mL) y se extrajeron a 50°C durante 3 horas con 15 mL de mezcla de hexano, etanol, acetona y tolueno (HEAT) midiéndose la absorbancia de su dilución en acetona a 460 nm. La oleorresina superficial se determinó por extracción, durante 15 minutos, del sólido con pentano a 25°C (relación sólido:pentano 1:15) [2] y posterior dilución del extracto en acetona.

Resultados y discusión

Se determinó la formulación para lograr una adecuada estabilidad de las emulsiones. Así, se prepararon por duplicado mezclas de ORP al 10 %, 20 % y 30 % de los sólidos totales (ORP + GB) fijados en un 23 % (p/p) respecto del total de la solución (30 mL). A partir de la mezcla se homogeneizaron las emulsiones a 21.000 rpm durante 5 y 10

minutos respectivamente. Las emulsiones preparadas mostraron buena estabilidad para todas las concentraciones de ORP y para ambos tiempos de homogeneización, sin separación de fases luego de 24 horas de reposo, tanto a 25 °C como a 70 °C. La observación de las emulsiones, bajo microscopio (100x), mostró que mientras las emulsiones homogeneizadas durante 10 minutos tuvieron tamaños de gotas uniformes, con la ORP encapsulada en su interior; las homogeneizadas durante 5 minutos presentaron una alta dispersión en el tamaño de gota con parte de la ORP dispersa en la fase continua. Por esto, se fijó en 10 minutos el tiempo de homogeneización.

A partir de las emulsiones, los encapsulados se obtuvieron por a) spray-drying y b) evaporación del agua en rotavapor a 70 °C (50 mmHg aproximadamente). El contenido de humedad de los sólidos fue inferior al 1%.

La observación por SEM permitió evaluar su morfología. Para el material obtenido con rotavapor, las micrografías (Figura 1) mostraron un material de características superficiales globulares, arracimado, con hemiesferas de entre 5 y 15 μm ; mientras que los secados por spray mostraron esferas aisladas, de dos tamaños diferenciados, de entre 0.5 a 3 μm las más pequeñas y de 15-25 μm las de mayor tamaño (Figura 2).

La eficiencia de encapsulación (E_{enc}), evaluada por la relación entre el color ASTA superficial y el color extraíble total, fue superior al 95 % en todos los materiales preparados con rotavapor, mientras que en los preparados por secado spray la eficiencia varió entre el 88% (30 % de ORP) y el 99 % (10 % de ORP).

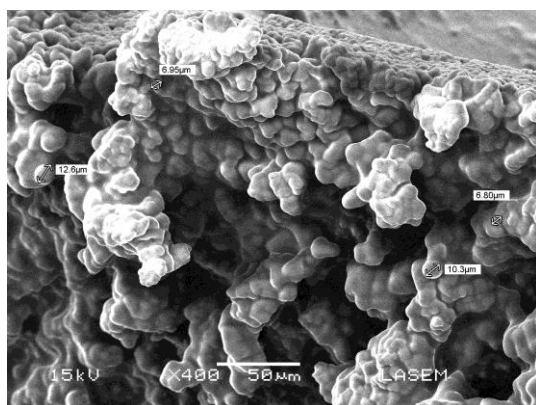


Figura 1: Microencapsulado a partir de emulsión de ORP (10 %) en GB con un contenido de sólidos totales del 23 %, obtenido por secado en rotavapor.

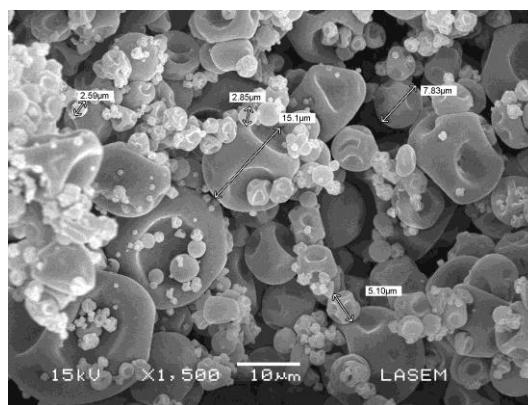


Figura 2: Microencapsulado a partir de emulsión de ORP (10 %) en GB con un contenido de sólidos totales del 23 %, obtenido por spray-drying.

Conclusiones

La goma brea (*Cercidium praecox* y *Cercidium australe*) mostró ser un material de encapsulación eficiente, alternativo a los comúnmente empleados, que permitió la obtención de micro-encapsulados de ORP con partículas de tamaño micrométrico en el caso de los materiales secados por spray, o de formaciones globulares en los preparados en rotavapor. En ambos casos la ORP fue eficientemente encapsulada en el interior del material ($E_{enc} > 88 \%$).

Bibliografía

- [1] ASTA Analytical Methods – 3 ed. – AOAC International (2002) Vol. II, 43.
- [2] Carneiro C. F. *Journal of Food Engineering*. 2014. (115), pp. 443- 451.

PROPUESTA PARA INCENTIVAR EL CULTIVO DE YACON EN LA PRE-PUNA CATAMARQUEÑA

Luna Gloria, Martínez Susana.

Departamento Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Catamarca. E-mail: gluna_61@yahoo.com.ar

Sección: Ciencia y Tecnología de Alimentos

Introducción

El enfoque en la alimentación y la salud de las poblaciones en los países occidentales han provocado un intenso interés en la identificación de nuevos alimentos e ingredientes funcionales para prevenir enfermedades específicas (diabetes, obesidad, etc.). Por fortuna, América del Sur presenta una amplia variedad de plantas y un potencial olvidado que son claramente poco utilizados en la actualidad.

Con el transcurso de los años, la aparición de los productos saludables y dietéticos se empieza a considerar al yacon en la lista de los productos saludables por su alto contenido de fibra dietética.

El yacón (*Smallanthus sonchifolius*) es conocido como Jiquima en Venezuela, Colombia y parte de Ecuador. En Perú, Bolivia y norte de Argentina se denomina yacon y en el sur del Perú y norte de Bolivia se conoce como aricoma. Hoy en día es una de las contribuciones de esta parte del mundo a la alimentación mundial.

Es una raíz tuberosa oriunda de la región andina domesticada hace varios siglos por los pobladores de las culturas pre- incas. Originario de los valles andinos, región de clima templado y de altitud entre 2.000 a 3.400m que se extiende desde Colombia hasta el noreste de Argentina.

Los principales componentes del yacon son los fructooligosacaridos (FOS) que se definen como oligosacaridos no digeribles y son estudiados por sus propiedades prebióticas, clave para su comercialización en diferentes segmentos de mercado. Asimismo se ajusta al estilo de vida actual. Las nuevas tendencias lo convierten en un cultivo fácilmente adaptable a diferentes nichos de mercado. Hay dos factores que hacen del yacón un cultivo de gran relevancia: su valor comestible y sus propiedades medicinales. Es comercializado en bebidas, yogurt prebióticos, panadería y pastelería, gelatinas, helados, mermeladas, pastas, caramelos, miel dietética, harina, te de hojas y jarabe de yacon. Por lo tanto es utilizado en el segmento joven y del adulto mayor. El yacon contiene además una cantidad significativa de compuestos polifenolicos y potasio por lo que puede ser usado ampliamente como bebida.

El follaje del yacon puede soportar temperaturas altas y tiene un contenido de hasta 17% de proteínas. Ha sido estudiada en Japón y Brasil principalmente, se le atribuyen propiedades hipoglicemiantes, y se expende libremente incluso tiene un estatus Legal, aunque la planta no figure en farmacopeas.

La región de pre-puna catamarqueña cuenta con características edafológicas apropiadas para su cultivo por lo que se hace interesante incentivar a sus lugareños al cultivo de esta especie. Estas comunidades cultivan maíz, tomate, pimiento para pimentón, ajo y frutos de carozo. Debido a que los sistemas de laboreo son precarios, más la escasez de agua,

los rendimientos no son los esperados por lo que la comercialización de lo obtenido no es una entrada segura a los pobladores. Este trabajo tiene como objetivo impulsar la introducción del yacón en la región de la pre-puna de la provincia de Catamarca y proponer la adopción por parte de las comunidades locales de este cultivo autóctono en los valles andinos insertando a la misma en el contexto productivo nacional.

Metodología

La metodología empleada para su promoción en la región indicada consistirá en una fuerte interacción con el medio social mediante cultivos en núcleos de difusión (como escuelas y grupos organizados), divulgación de las propiedades del yacón a través de recetas culinarias y charlas informativas. Sobre el cultivo se propone determinar en el laboratorio de la Cátedra de Química de los Alimentos de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales su rendimiento y características sensoriales, físico-químicas y nutricionales para evaluar su calidad.

Conclusión

Mediante la introducción de este cultivo andino se busca generar una alternativa agrícola productiva sostenible que permita el desarrollo económico y social de la comunidad local. La determinación de los parámetros de calidad servirá no solo para valorizar esta especie en la zona, sino también proporcionar datos que sirvan para la implementación de métodos de control por parte de organismos oficiales que ayuden a crear un marco legal en nuestra provincia.

Referencias

- Santana I, Cardono MH. Raíz tuberosa de yacón (*Smallanthus sonchifolius*): potencialidades de cultivos, aspecto tecnológico y nutricional. Ciencia Rural, Santa Maria. 2008; 38: 898 – 905.
- Faustino AC, Tesis Extracto Acuoso de Yacón (*Smallanthus sonchifolius*) deshidratado por atomización. Universidad Federal de Goias, Goiania. 2012.
- Vilhena S, Camara F, Piza I Lima GPP Contenido de fructanos en Raíces Tuberosas de Yacón (*Smallanthus sonchifolius*). Ciencia y Tecnología Alimentaria. 2003. 4:35 – 40.
- Revista Científicamente Exactas y Naturales. Vol. 1. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Catamarca (2011)



12-Educación en Química

HISTORIA DE LA QUÍMICA: A 150 AÑOS DEL SISTEMA PERIÓDICO DE DMITRI IVÁNOVICH MENDELEEV

Galarza, Ofelia Dora; Lema, Elvira Leonor; Guevara, Albano Martín.
Centro de Estudio de Historia de la Ciencia. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad Nacional de Catamarca. Avenida Belgrano 300. Catamarca, Argentina.
doritagalarza.163@gmail.com

Introducción:

El 20 de diciembre de 2017, durante su 74^a Reunión Plenaria, la 72^a Reunión de la Asamblea General de las Naciones Unidas (ONU) proclamó el 2019 como el Año Internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos (AIP 2019). [1]

El desarrollo de la Tabla Periódica de los Elementos es uno de los logros más significativos en ciencia y un concepto científico de unión, con amplias implicaciones en Astronomía, Química, Física, Biología y otras ciencias naturales. El Año Internacional de la Tabla Periódica de Elementos Químicos en 2019 coincide con el 150 aniversario del descubrimiento del Sistema Periódico por Dmitri Mendeleev en 1869. [1]

En este contexto y en el marco del proyecto de investigación acreditado por la SECyT de la UNCA: Análisis de las ideas y procesos químicos del siglo XIX, se pretende valorar los aportes realizados por Dmitri Ivánovich Mendeleev a la consolidación de un sistema periódico de ordenamiento de los elementos químicos, hecho que constituye un hito en la historia de la química.

Metodología:

La metodología empleada es de carácter cualitativo con privilegio de la técnica de análisis de contenido. La selección de casos en estudio implicará el trabajo en un determinado Universo: los aportes realizados por Dmitri Ivánovich Mendeleev a la química. Se realiza un muestreo teórico con procesos progresivos y secuenciales de ampliación o reducción de la muestra según las categorías teóricas emergentes. Se utilizan técnicas de obtención y análisis de la información que comprometen el estudio de fuentes bibliográficas secundarias y terciarias.

Resultados:

Dmitri Ivánovich Mendeleev nació en la pequeña ciudad siberiana de Tobolsk, en el año 1834 como el último de los 14 hijos sobrevivientes, o 13, según la fuente, de Ivan Pavlovich Mendeleev, un maestro en el gimnasio local, y Mariya Dmitriyevna Kornileva. Mendeleev se graduó en 1855. Obtuvo su primer puesto de profesor en Simferópol en Crimea. Permaneció allí solo dos meses y, después de un corto tiempo en el liceo de Odessa, decidió regresar a San Petersburgo para continuar su educación. Recibió una maestría en 1856 y comenzó a realizar investigaciones en química orgánica. Financiado por una beca del gobierno, fue a estudiar al extranjero durante dos años en la Universidad de Heidelberg. En septiembre de 1860 asistió al Congreso Internacional de Química en Karlsruhe, convocado para discutir temas tan cruciales como peso atómico, símbolo químico y fórmula química. Allí conoció y estableció contactos con muchos de los principales químicos de Europa. [2]

El 6 de marzo de 1869, Nikolai Aleksandrovich Menshutkin, presentó a la Sociedad Química Rusa un trabajo de Mendeleev, que se encontraba ausente. En este trabajo el autor presenta su primera tabla del sistema periódico de los elementos [3].

Además del artículo en ruso, publicó una traducción al alemán en la revista Zeitschrift für Chemie, que contiene su primera tabla y su ley periódica expresada en 8 puntos que se pueden resumir en: Cuando los elementos se estudian en orden creciente de sus pesos atómicos, la similitud de las propiedades ocurre periódicamente, es decir, las propiedades de los elementos son función periódica de sus pesos atómicos [3].

Mediante la relación establecida, Mendeleev fue ordenando los elementos por sus masas atómicas crecientes. Al hidrógeno debió dejarlo fuera, porque sus propiedades diferían mucho de las de los otros elementos [2].

Con el fin de que los elementos cumplieren la condición de tener la misma valencia cuando estuviesen en una columna determinada, Mendeleev se vio obligado en uno o dos casos a colocar un elemento de peso atómico ligeramente superior delante de otro de peso atómico inferior. Así, el telurio, peso atómico 128, valencia 2, tuvo que colocarlo delante del yodo, peso atómico 126,9, valencia 1, con el fin de mantener el telurio en la columna de valencia 2 y el yodo en la columna de valencia 1 [4].

Asimismo descubrió que era necesario dejar huecos enteros en su tabla. En lugar de considerar estos huecos como imperfecciones de la tabla, Mendeleev los tomó intrépidamente como representantes de elementos todavía no descubiertos [4].

En 1871 se fijó de modo especial en tres huecos: los que quedaban junto a los elementos boro, aluminio y silicio en la tabla, tal como se había modificado aquel año. Llegó incluso a dar nombres a los elementos desconocidos, que, insistió, correspondían a aquellos huecos: eka-boro, eka-aluminio, eka-silicio, *eka* es la palabra sánscrita que significa uno. También predijo varias propiedades de tales elementos, estimando que la predicción debía hacerse a partir de las propiedades de los elementos situados encima y debajo de los huecos de la tabla, siguiendo y completando así el razonamiento de Döbereiner [4].

El mundo de la química seguía siendo escéptico, y quizá hubiese continuado siéndolo si las audaces predicciones de Mendeleev no se hubiesen verificado de modo espectacular. Este hecho se debió en primer lugar al uso de un nuevo instrumento químico: el espectroscopio.

El espectroscopio ofrecía un vanguardista y poderoso método para la detección de nuevos elementos. Si un mineral incandescente revelaba líneas espectrales pertenecientes a un elemento no conocido, parecía razonable suponer que estaba en juego un elemento nuevo.

Bunsen, Kirchhoff, Clemens Alexander Winkler son algunos de los químicos que empezaron a hacer uso de esta nueva herramienta, con resultados positivos en lo que respecta al descubrimiento de nuevos elementos. Entre los elementos descubiertos se encontraban los elementos predichos por Mendeleev [4].

El químico francés Paul Emile Lecoq de Boisbaudran (1838-1912), estudio durante quince años los minerales de su Pirineo natal por medio del espectroscopio. En 1875 rastreó ciertas líneas desconocidas y halló un nuevo elemento en el mineral de cinc. Lo llamó galio, por Galia, Francia [4]. Algún tiempo después preparó una cantidad suficiente del nuevo elemento para estudiar sus propiedades. Mendeleev leyó la comunicación de Lecoq de Boisbaudran e inmediatamente señaló que el nuevo elemento era su propio eka-aluminio. Una investigación posterior confirmó la identificación; la predicción de Mendeleev de las propiedades del eka-aluminio correspondía en todo a las del galio [4].

Conclusiones:

La tabla periódica, tal como hoy se conoce, no es la que propuso Mendeleev en 1869. Él mismo se pasó toda su vida modificándola y actualizándola en las sucesivas ediciones de sus Principios de Química. Esto fue asentando y probando la validez de su ley periódica, ya que cada problema que surgía se fue encajando en la tabla con modificaciones que no refutaban su vigencia.

Para finalizar se puede afirmar, desde la perspectiva que se llevó a cabo esta investigación, que la Historia de la Química proporciona una visión de la química que poco tiene que ver con la que los estudiantes reciben en ocasiones. Esta visión está centrada en la idea que los descubrimientos producidos por los grandes científicos de todas las épocas no fueron mágicos, sino que resultaron de un lento proceso de maduración que se desarrolló durante muchos años generando descubrimientos, que



en la actualidad, permiten a la ciencia en general y a la química en particular crecer vertiginosamente.

Referencias:

- [1] 2019 – Año Internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos. <http://www.revistaquimica.cl/p.5416>, 5 de octubre de 2018.
- [2] Mieli, A. La teoría atómica química moderna. Espasa Calpe. Buenos Aires, 1947.
- [3] Fernández, E. y J. Fernández, El icono de los químicos: la tabla periódica de los elementos, *Anales de Química*, 108(3), 314–321, 2012.
- [4] Asimov I., *Breve Historia de la Química*, Alianza editorial, Madrid, 2010.

ENSEÑANZA DE QUÍMICA AMBIENTAL EN EDUCACIÓN SECUNDARIA

Marcio Amorim^a, Jennifer Yuki^a, Camila Centurion^a, Martín Pégola^b

^aInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso do Sul – Três Lagoas – MS – Brasil

marcio.amorim@ifms.edu.br

^bInstituto CEFIEC, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, CABA.

Resumen

Presentamos una reflexión didáctica sobre la pertinencia y necesidad de enseñar química ambiental en la escuela secundaria. La elección del tema se justifica en el interés que despierta esta temática y el posible efecto motivador que puede generar en los estudiantes. El método de investigación cualitativo consistió en un relevamiento bibliográfico y una indagación con estudiantes de escuela secundaria.

Proponemos que la química ambiental es propicia para trabajar problemáticas medioambientales y la escuela es una fuente de concientización sobre las mismas.

Introducción

La Tierra es afectada por prácticas humanas que inciden sobre el medio ambiente. La Educación Ambiental (EA) surge como una posibilidad para concientizar a la sociedad sobre el uso de los recursos naturales. El principal espacio para la formación de ciudadanos críticos y conscientes es la escuela, donde EA es un tema transversal interdisciplinario.

Según Santos (2012), aunque haya mayor noción de responsabilidad ambiental en los alumnos que cursan esta disciplina en comparación con los que no la tienen, la existencia de fuentes de estudio sobre sus enfoques, metodologías y didácticas, así como la relación entre química ambiental (QA) y EA, son escasas y poco esclarecedoras.

El objetivo general del trabajo es reflexionar conceptualmente sobre como la QA es presentada en la enseñanza secundaria, fundamentalmente en relación a la EA. Para ello realizamos un relevamiento bibliográfico sobre EA y una indagación con estudiantes de escuela secundaria de una escuela brasilera.

Marco Teórico

Educación Ambiental en el Contexto Escolar

La EA surge inicialmente de una preocupación derivada sobre los prejuicios sobre los recursos naturales. Según Santos y Santos (2016), la EA consiste en un proceso continuo de aprendizaje que busca formar sujetos comprometidos con el medioambiente, considerando un nuevo modelo de relación entre hombre y medioambiente.

Silva (2013) define la EA como una educación aplicada a las cuestiones ambientales, apuntando a formar ciudadanos críticos y reflexivos que actúen con sentido transformador del sistema, a fin de generar el desarrollo integral de los seres humanos. Según la autora, la conciencia ecológica no asegura una acción de transformación, pero para que ella se efectúe, es preciso incorporar conocimientos y habilidades, desarrollar actitudes a partir de valores éticos y de igualdad social, que permitan promover acciones efectivas.

Transversalidad de EA en disciplinas de Enseñanza Secundaria

Según Ferreira (2013), las disciplinas convencionales enseñadas en la escuela son cruciales para posibilitar el acceso a una parte del conocimiento de la humanidad, aunque los temas relacionados formar ciudadanos críticos merecen un tratamiento didáctico de forma transversal. Tal transversalidad favorece una práctica educativa que relacione el aprendizaje de los conocimientos teóricamente sistematizados y cuestiones de la vida real. Consiste en la sistematización del trabajo y de su inserción, explícita y estructuralmente, en la organización curricular, garantizando la continuidad y la profundización a lo largo de la enseñanza.

Indagación con estudiantes

Para indagar sobre la opinión de los estudiantes, realizamos un breve y sencillo cuestionario sobre EA con 268 estudiantes de cursos técnicos integrados de nivel medio en informática y electrotécnica del segundo, cuarto y sexto periodo del Instituto Federal de Educación, Ciencia y Tecnología de Mato Grosso do Sul (Ciudad de Três Lagoas), luego de la enseñanza del tema Química Ambiental.

Tabla 1. Resultados del Cuestionario de Opinión

	% Sí	% No	No Opinaron
¿Existen Problemas relacionados con el Medio Ambiente donde vives?	85,07	13,81	1,12
¿En las clases de Química son abordados temas sobre Química Ambiental?	58,96	40,30	0,74
¿En la educación primaria fue abordado algún tema sobre la Química Ambiental?	54,10	44,03	1,87
¿En tú opinión es importante la enseñanza del tema Química Ambiental?	94,40	5,22	0,38
¿A través de la enseñanza de temas relacionados a la Química Ambiental, crees que es posible comprender mejor los problemas ambientales de tú localidad?	95,52	4,10	0,38
¿Cree que se deba tener más clases con la temática Química Ambiental?	91,04	8,96	0,00
¿Hay contenidos de Química Ambiental en los libros en la educación secundaria?	39,55	44,03	16,42
¿En alguna clase de Química ya realizó experimentos con la	20,52	72,76	6,72

temática química ambiental?			
¿Es importante comprender la temática educación ambiental en el contexto escolar?	96,64	3,36	0,00
¿La temática educación ambiental es trabajada de forma interdisciplinar?	49,25	47,02	3,73

Consideraciones Finales

A través de investigaciones realizadas (LEITE; RODRIGUES, 2013), fue posible comprender que despertar la atención de profesores y alumnos en relación a cuestiones ambientales es una necesidad latente para promover cambios socio ambientales. Para eso, es necesario generar conocimiento efectivo sobre el medio en que se vive, para que sea percibido de forma amplia, con sus características y problemas.

Los datos obtenidos muestran que los estudiantes presentan interés con la temática EA y señalan que en su entorno (municipio de Três Lagoas) detectan problemas medioambientales. Eso reforzaría la propuesta de insertarla de forma más relevante en el currículo de enseñanza media. A través del cuestionario se observa que los libros didácticos de la enseñanza media no abordan de forma eficaz la temática ambiental, y que en el contexto escolar pocos experimentos se realizan con la misma. Otro punto relatado por los estudiantes es que la EA no es trabajada interdisciplinariamente lo que podría ser otro aspecto a modificar en pos de la transversalidad del tema.

Referencias

- LEITE, R. F.; RODRIGUES, M. A. Educação ambiental e ensino de química: o que dizem os professores. In: Atas do IX Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências – IX ENPEC. Águas de Lindóia, nov. 2013.
- SANTOS, E. M. Educação ambiental no ensino de química: propostas curriculares brasileiras. Rio Claro: Unesp, 2012.
- SANTOS, A. G.; SANTOS, C. A. P. A inserção da educação ambiental no currículo escolar. Revista Monografias Ambientais - REMOA v. 15, n.1, jan-abr. 2016, p.369-380.
- SILVA, A. O ensino da química ambiental aplicado à promoção da educação ambiental. Santa Maria: UFSM, 2013.

UN POCO DE HISTORIA: EL ORIGEN Y DESCUBRIMIENTO DE LA RADIATIVIDAD NATURAL

Galarza, Ofelia Dora; Lema, Elvira Leonor; Lazarte, Silvia Vanesa.
Centro de Estudio de Historia de la Ciencia. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad Nacional de Catamarca. Avenida Belgrano 300. Catamarca, Argentina.
doritagalarza.163@gmail.com

Introducción:

La pechblenda es una especie mineral, también denominada uraninita, en la que existen básicamente óxidos de uranio y es hasta ahora el mineral más rico en ese elemento. Su nombre proviene de la palabra griega *ψάρια* que significa pez (substancia negra, pegajosa) y la alemana blind que significa ciego, engañoso, que aluden al color del mineral ya que tiene la apariencia de la galena, sin serlo ya que la galena es una forma mineral del sulfuro del plomo divalente. Es la principal fuente de plomo. Se la encuentra principalmente en los Estados de Chihuahua y Oaxaca, México. La pechblenda es un material radiactivo, ya que, tanto el constituyente principal, el uranio, como algunos de sus demás componentes también lo son.

En este contexto y en el marco del proyecto de investigación acreditado por la SECyT de la UNCA: Análisis de las ideas y procesos químicos del siglo XIX, se pretende exponer, el origen y descubrimiento de la radiactividad natural, valorando los aportes de sus principales responsables.

Metodología:

La metodología empleada es de carácter cualitativo con privilegio de la técnica de análisis de contenido. La selección de casos en estudio implicará el trabajo en un determinado universo: el origen y descubrimiento de la radiactividad natural. Se realiza un muestreo teórico con procesos progresivos y secuenciales de ampliación o reducción de la muestra según las categorías teóricas emergentes. Se utilizan técnicas de obtención y análisis de la información que comprometen el estudio de fuentes bibliográficas secundarias y terciarias.

Resultados:

La pechblenda es una variedad masiva y probablemente impura de uraninita. M.Klaproth descubrió el elemento uranio en 1789 a partir de la pechblenda encontrada en el depósito de Johanngeorgenstadt en Alemania [1].

La uraninita es un mineral radiactivo de la clase de los minerales óxidos según la clasificación de Strunz, rico en uranio, siendo la principal mena de este elemento. Su composición química es mayormente dióxido de uranio (UO_2) pero también contiene trióxido de uranio (UO_3), óxido de plomo, torio, y tierras raras.

La clasificación de Strunz es un sistema de clasificación, usado universalmente en mineralogía, que se basa en la composición química de los minerales. Fue creado en 1938 por el mineralogista alemán Karl Hugo Strunz y ajustado posteriormente en 2004 por la International Mineralogical Association (IMA). Como conservador del museo de minerales de la *Friedrich-Wilhelms-Universität*, denominada actualmente *Humboldt-Universität zu Berlin*, Universidad Humboldt de Berlín, Strunz se dedicó a ordenar la colección geológica del mismo en función de las propiedades químicas y cristalográficas de los ejemplares. Sus tablas mineralógicas, publicadas por primera vez en 1941, sufrieron diversas modificaciones a lo largo del tiempo, la más reciente, en la novena edición publicada en el año 2001 [2].

El mineral se conoce desde el siglo XV en las minas de plata en las montañas Erzgebirge, Alemania. Sin embargo, en 1727 fue descrito por F. E. Brückmann como proveniente de Jáchymov en la República Checa [3].

Se observa que hasta la Primera Guerra Mundial, Jáchymov fue la única fuente de radio que se conocía en el mundo [4].

El mineral se forma en filones hidrotermales a temperaturas elevadas, con casiterita y arsenopirita, y en filones hidrotermales a temperaturas medias en forma de pechblenda. Aparece en forma de pequeños granos en areniscas y en conglomerados donde, con frecuencia, se desgasta en minerales secundarios de uranio. El uranio es negro y los cristales son de hábito botroidal, es decir que presenta una forma externa globular y que se asemeja a un racimo de uvas, de donde deriva el nombre de origen griego. Tiene brillo de mate a submetálico o color metalizado. También pegado al mineral se suelen desprender trozos de mineral secundario, en forma de polvo, de color amarillo intenso, frecuente en minerales de uraninita.

En este contexto, es útil recordar que la arsenopirita, también llamada mispíquel, es un mineral de fórmula química FeAsS . Contiene el 46% de arsénico, 34,3% de hierro y un 19,7% de azufre, junto a otros minerales. Fue descrita en 1847 por el geólogo alemán Ernst Friedrich Glocker y la casiterita es la forma mineral del óxido de estaño (IV), SnO_2 . Su nombre proviene bien de la palabra griega para el estaño, *kassiteros*, o bien del término *Cassiterides*, utilizado en época prerromana para designar ciertas islas de Europa occidental. Actualmente se piensa que dichas islas podrían hacer referencia a la península Ibérica [3].

Actualmente y según las estadísticas de la World Nuclear Association los 10 principales países productores de uranio al año 2017 son: Kazajstán, Canadá, Australia, Níger, Namibia, Rusia, Uzbekistán, Estados Unidos, China y Ucrania [5].

El mineral de uranio se procesa generalmente en la misma zona en la que se extrae, pulverizándose en una torta amarilla, óxido de uranio, que es un paso intermedio en el procesado del uranio.

La parte más conocida de la historia de la radiactividad natural muestra que las sustancias examinadas por Becquerel eran sales de uranio, él descubrió que las sales de uranio impresionaban las cintas fotográficas aunque éstas estuvieran cubiertas de papel negro y aun sin necesidad de exposición a los rayos solares.

Marie Sklodowska Curie (1867-1934), la primera mujer científica de renombre, dio a este fenómeno el nombre de radiactividad. Determinó que no era todo el compuesto de uranio, sino específicamente el átomo de uranio, el que era radiactivo. En 1898 descubrió que el torio, un metal pesado, era también radiactivo. Madame Curie, nacida en Polonia, llevó a cabo sus investigaciones con la ayuda de su marido el francés Pierre Curie que fue un notable físico [6].

Durante el año 1898, Marie y Pierre trabajaron intensamente con grandes cantidades del mineral, tratando de concentrar la radiactividad y de aislar el nuevo elemento, que intuían, existía en el mineral. En julio de ese año lograron su propósito, y llamaron al nuevo elemento polonio, debido al origen polaco de Marie. En diciembre se localizó un segundo elemento, el radio [6].

Conclusiones:

La investigación planteada en este trabajo permite exponer cuestiones referidas al origen de la radiactividad natural, que no son generalmente abordadas en cursos de Química, de hecho la Historia de la Química cumple, entre otros, el rol de contextualizar la enseñanza de la Química y en este sentido se aportan datos relevantes para comprender y reconstruir una historia que parece recomenzar a cada paso y cuestionar sus propios conceptos ante este tipo de descubrimiento, demostrando una vez más la importancia de la Historia de la Química en la enseñanza de la Química.



Referencias:

- [1] www.mindat.org/min-3222.html. Pitchblende. Consultado el 31/10/2018
- [2] Strunz, Hugo; Nickel, Ernest H. (2001). *Strunz Mineralogical Tables* (9ª edición). Stuttgart: Schweizerbart. p. 869.
- [3] Veselovsky, F., Ondrus, P., Gabsová, A., Hlousek, J., Vlasimsky, P., Chernyshew, I.V. (2003). «Who was who in Jáchymov mineralogy II». *Journal of the Czech Geological Society* (3-4 edición) **48**: 93-205.
- [4] Cf. Ève Curie, *Madame Curie*, París, Gallimard, 1938. Véase también Mme Curie & A. Debierne, "Sur le polonium", *Radium*, París, vol. 7, nº 2, febrero de 1910
- [5] www.world-nuclear.org. Pocket-Guide-2018-Booklet. Consultado el 11/10/2018
- [6] Asimov I., *Breve Historia de la Química*, Alianza editorial, Madrid, 2010.

Sección: Educación en Química

MATERIALES DE LABORATORIO: TALLER ENTRE PARES COMO ESTRATEGIA DIDÁCTICA

Iris Dias¹, Sonia Maggio¹, Miriam Fraile¹

1- Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo - Padre Contreras 1300 Parque General San Martín, Mendoza.

E-mail: irisdias_228@yahoo.com.ar

Agradecimientos

A los estudiantes de grado Lemos, Eliana; Lemos, Aldana; Chapana, Agustina; Gatica, Leonardo; Álvarez, Pablo por su iniciativa y colaboración en la ejecución del Taller.

Resumen

Se presentan los resultados obtenidos en el Taller “Usos y manipulación de materiales de laboratorio”, en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales dependiente de la Universidad Nacional de Cuyo (FCEN-UNCuyo), en el que se realizó un pre y post test a estudiantes en relación al reconocimiento y aplicación de diversos materiales de laboratorio de uso habitual en Química. Se plantea la resignificación del Taller y del test propuesto para realizar ajustes y mejorar el desarrollo del mismo en futuras cohortes.

Palabras clave: Material de laboratorio; Pre y post test; Química.

Introducción y objetivo

Se propuso un Taller presencial con inscripción voluntaria dependiente del área de Química. Se aplicó un pre test y un post test, respectivamente, para poder evaluar y analizar de forma crítica los resultados obtenidos. La perspectiva de análisis fue desarrollar la capacidad en el conocimiento básico del uso de material de laboratorio. En este trabajo el objetivo es analizar el grado de apropiación manifestado en el grupo de estudiantes que participó del Taller.

Antecedentes y fundamentos

En el régimen de enseñanza-aprendizaje propuesto en el Plan de Estudio de la FCEN se incluyen espacios curriculares teórico-práctico y de laboratorio. La metodología es seleccionada por docentes responsables y las experiencias de laboratorio constituyen uno de los pilares dentro de la formación integral de los sujetos en formación. Dado que se trata de capacidades y habilidades propias de las áreas temáticas de la disciplina elegida (Biología, Física, Geología, Matemática, Química), surge la necesidad de conjugar actividades teóricas y prácticas.

Dentro del Perfil Profesional, los egresados de la Licenciatura en Ciencias Básicas requieren de una formación teórica y experimental general. En cuanto a los alcances de los títulos el egresado será un profesional competente para efectuar experimentos, evaluando resultados y formulando conclusiones [1].

Cuando se plantea el proceso de enseñanza y aprendizaje de la Química de modo significativo, diversos autores proponen la importancia de estimular en los estudiantes, capacidades cognitivas y cualidades creativas para promover el aprendizaje significativo y autónomo que posibilita resignificar lo aprendido, adecuándose a nuevas situaciones [2].

Descripción de la propuesta educativa

En este trabajo se presenta el análisis de la eficacia del desarrollo de un Taller de carácter presencial, en el que se realizó un pre test (al inicio) y un post test (al finalizarlo). La propuesta surgió por iniciativa de algunos estudiantes de la orientación Química de años superiores de las carreras de grado. La misma fue considerada por docentes quienes supervisaron el diseño del Taller en cuanto a los saberes conceptuales-procedimentales a abordar, y brindaron asistencia pedagógica y didáctica durante su ejecución.

El desarrollo fue conformado por un protocolo a seguir, fomentando el uso y manipulación de materiales de laboratorio habitual con un enfoque práctico. Las actividades posibilitaron analizar los resultados derivados del pre y post test (instrumentos de evaluación) aplicados.

La muestra de estudio estuvo conformada por estudiantes del Ciclo Básico.

El pre test y post test solicitó:

- a) Redacción de respuestas a preguntas abiertas relacionadas con las razones por las cuales se inscribió para hacer el Taller; las acciones a llevar a cabo una vez finalizado el práctico; las temáticas a profundizar y el beneficio aportado a su formación.
- b) Identificación y nombre de los materiales de laboratorio de uso habitual.
- c) Selección de materiales necesarios frente a diversas situaciones de rutina que se presentan en cualquier laboratorio.
- d) Reconocimiento e identificación de la propipeta.

Para optimizar la comparación entre pre y post test, las consignas de respuesta cerrada incluyeron los mismos puntos, de tal manera que la valoración fuera posible y fiable.

Para analizar los resultados, se elaboró una escala para corregir los ejercicios propuestos. La misma constó de dos valoraciones a las cuales se les asignó el siguiente puntaje: respuesta correcta igual a 1 y respuesta incorrecta igual a 0.

A partir del análisis de los puntajes obtenidos en cada ítem, se realizó la valoración de ambos tests comparándose los resultados con la finalidad de identificar el alcance y/o beneficio aportado por el Taller.

Evaluación de la propuesta

Los resultados obtenidos en las preguntas abiertas fueron:

Pregunta	Respuesta	%
Motivación para realizar el taller	Profundizar en el uso y manipulación de los materiales de laboratorio	84,62%
	No contesta	15,38%
Temas a profundizar	Preparación de disoluciones	38,46%
	Normas de seguridad e higiene	19,23%
	Manipulación y uso de pipetas	11,54%
	Otros temas	3,85%
	No contesta	26,92%
Beneficio aportado	Reforzar saberes	69,23%
	Incorporar saberes	19,23%
	No contesta	11,54%

Dentro de las respuestas a preguntas cerradas, los resultados fueron:

- Escritura del nombre del material utilizado habitualmente (NM): el grado de aumento alcanzado se muestra en el Gráfico 1.

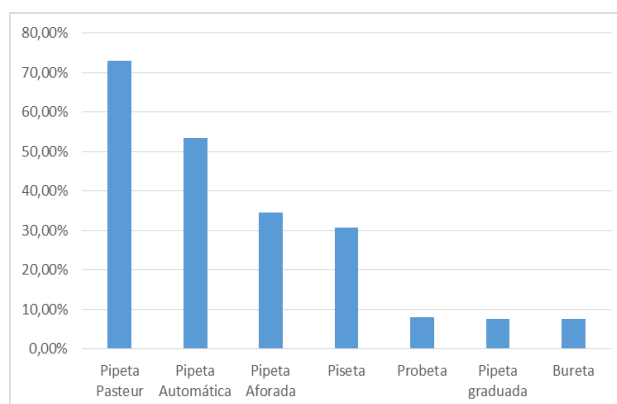


Gráfico 1: Grado de aumento en la identificación del material de laboratorio de uso habitual.

- Selección del material necesario para preparar disoluciones a partir de droga sólida (SDS): 26,96 % eligió correctamente.
- Uso de propipeta (MP): 46,15 % adquirió la habilidad en el manejo.
- Material a emplear para trasvasar volúmenes (MTV): sólo lo seleccionó de forma adecuada el 11,54 %.



Conclusiones

Del análisis se identifica que dentro de las preguntas cerradas, la que mostró mayor porcentaje de aumento en la apropiación de saberes fue: MP.

En el caso de NM, la pipeta Pasteur junto a la Pipeta automática mostraron el mayor aumento.

Se destaca la importancia de la realización del Taller ya que se reconocen que muchos de los saberes fueron adquiridos e incluso potenciados.

En las preguntas abiertas, dentro de los saberes a profundizar se encuentran: preparación de disoluciones, normas de seguridad e higiene y uso de pipetas; lo que denota la importancia de estos temas para la apropiación de habilidades en el laboratorio.

La reflexión final permite calificar al diseño y aplicación del Taller como eficaz ya que los estudiantes:

- a) Se apropiaron de saberes complementando con sus conocimientos previos o incorporando nuevos.
- b) Desarrollaron la capacidad en el reconocimiento y uso de material de laboratorio.

Este análisis posibilita resignificar el diseño del Taller tendiente a incorporar mejoras en la formación de los estudiantes acorde al Plan de estudio de las carreras ofrecidas por la FCEN-UNCuyo.

Referencias

- [1] Ordenanza N° 34/2013. Consejo Superior. Universidad Nacional de Cuyo.
- [2] Dias, I; Erice, X.; Valente, G. (2015). Resolución de problemas en Química: su construcción en curso semipresencial. *The Journal of the Argentine Chemical Society. Anales de la Asociación Química Argentina*, Volumen 102 (ISSN 1852-1207). Disponible en: <http://www.aqa.org.ar/images/anales/pdf102/cd/08-InvEd/08-020.PDF>

LA CARGA TEÓRICA DE LAS PREGUNTA EN LA ENSEÑANZA DE QUÍMICA ORGÁNICA II

Viviana Wright, Alejandro Cavassa, Camila Di Genaro, César Micheli

Universidad de Morón, Cabildo 134, Morón (CP: 1708), vivianalwright@gmail.com

Introducción

En esta sociedad aumentada, en la cual la utilización de herramientas tecnológicas le permite al alumno la posibilidad de expandir la zona de desarrollo próximo (Vigotsky), deberíamos redefinir nuestro rol docente, tendiendo a favorecer la participación activa de los estudiantes en la construcción del conocimiento, intentando formular las preguntas adecuadas.

Desarrollo

Frente a las dificultades que presentan los alumnos para operar con el objeto de conocimiento en los distintos niveles de acceso al mismo: contenidos, resolución de problemas, epistémico y de investigación y a las posibilidades que brinda la tecnología consideramos pertinente ampliar y optimizar la propuesta pedagógica de la Cátedra de Química Orgánica II de las carreras de Licenciatura en Ciencias Químicas y Bioquímica, incorporando a la guía de problemas preguntas para cada unidad, incluyendo el uso de tecnologías informáticas, proponiéndole a los alumnos situaciones problemáticas a resolver mediante la química computacional. Para esto, utilizaremos el software Gaussian 0.9 WRevision-C0.1 (para Windows) y/o similares.

Para que un desafío intelectual sea valioso y el estudiante lo enfrente y solucione comprensivamente, es imprescindible que utilice sus conocimientos conceptuales, procedimentales y actitudinales. En este sentido, siguiendo a Quintanilla (2014) (1), es “clave” la formulación de una “buena pregunta”, rica en actos metacognitivos, que estimule el pensar teórico y promueva la reflexión.

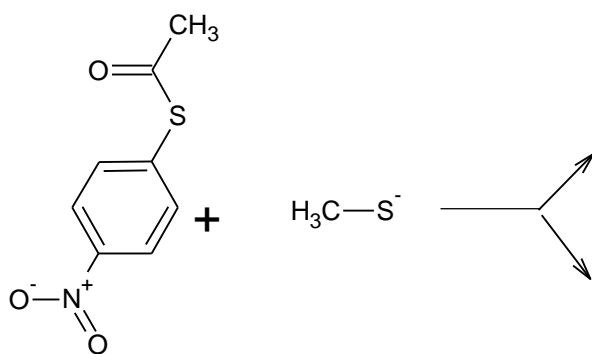
Según Gadamer (1994) (2), preguntar quiere decir abrir, abrir la posibilidad al conocimiento, ya que preguntar y pensar son dos procesos intelectuales inseparables. Estas preguntas esenciales que estimulan la reflexión, la investigación o nuevas preguntas, sirven como vías de acceso a la comprensión y se centran en el aprendizaje a largo plazo. Son abiertas, generan debate o discusión, estimulan el pensamiento de orden superior como el análisis, la inferencia, la predicción, sugieren nuevas preguntas, requieren justificación y argumentación, favorecen la teorización y la modelización, son hermenéuticas, abarcadoras, estimulan el proceso de autoaprendizaje, despiertan la curiosidad e incentivan la creatividad.

En el presente trabajo, presentamos las preguntas referidas a la Unidad I: Tratamiento unificado de las Sustituciones nucleofílicas y electrofílicas aromáticas sobre la base del desarrollo de carga en el intermedio de reacción, del programa de la materia.

Cuestionario Unidad I

- 1- El análisis computacional usado como herramienta predictiva, en un marco didáctico, permite encarar de manera aproximada el desarrollo energético de reacciones orgánicas sencillas.

En el presenta caso se pudo determinar por modelado molecular de reactivos e intermedios y energías correspondientes, que la siguiente reacción puede ocurrir por dos vías alternativas (una no excluyente a la otra), a saber:



(Aclaración: el compuesto puede tener uno o dos grupos nitro en orto o para respecto al átomo de azufre)

Se trata de dos sustituciones nucleofílicas (sobre carbono acílico una y sobre carbono aromático la otra) y los cálculos desarrollados indican que:

- A- Se invierte la reactividad de ambos centros electrofílicos si se duplica el número de grupos nitro
- B- El incremento de grupos nitro modifica más la reactividad del electrófilo aromático respecto al alifático.

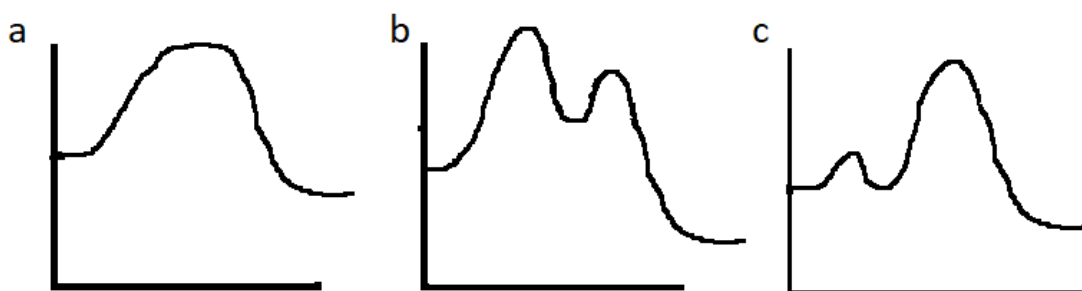
Se propone:

- a- Formular los productos de ambas vías mediante el uso del software sugerido
- b- Interpretar los casos A y B mediante un enfoque cualitativo en términos de efectos electrónicos inductivos y mesoméricos aplicados a reactivos e intermedios

Nota: los cálculos han sido desarrollados sin tener en cuenta efectos de solvatación y con finalidades fundamentalmente didácticas.

- 2- La nitración del anillo bencénico desarrollada con mezcla sulfonítrica en relación molar $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ 1:2 ocurre con mecanismo SEAr_2 , pero la cinética del proceso no se corresponde con una bimolecularidad (de orden 1 respecto al sustrato y orden 1 respecto al electrófilo), sino que resulta ser de orden mixto. Se supone que el proceso de generación del electrófilo NO_2^+ interfiere y sea responsable de este hecho.
- a- Desarrolle una sucesión de tres equilibrios acoplados que se correspondan con la generación del electrófilo en el segundo de ellos
 - b- Justifique la estabilidad del intermedio de Wheland, respecto al primer estado de transición.

- c- Se observa que la segunda nitración ocurre más lentamente a paridad de condiciones y que el porcentaje de isómero meta es predominante, justifique lo expuesto.
- 3- La cloración y bromación del tolueno indican que la velocidad de reacción, a paridad de condiciones, resulta ser mayor en el caso de la cloración, pero el porcentaje de isómero para resulta ser mayor en el segundo caso. ¿Son estos hechos contradictorios? Justifique cualitativamente su respuesta
- 4- Ocurre en ocasiones, que el ataque en posición orto sobre un derivado bencénico monosustituido no se corresponde con las reglas de orientación que surgen del análisis electrónico elemental generalmente usado (efectos mesomérico, inductivo e hiperconjugativo) para justificar las orientaciones posibles ¿Cómo podría explicar lo anteriormente expuesto?
- 5- ¿Cuál o cuáles de los siguientes gráficos son compatibles con la ausencia de efecto isotópico de deuterio en la SEAr?



- 6- La S_NAr_2 y la $SEAr_2$ ocurren de tal manera, que el efecto orientador de grupos preexistentes en el anillo atacado resulta invertido a paridad de grupo considerado. Justifique lo afirmado comparando la distribución electrónico en un intermedio de Wheland y en uno de Meissenheimer
- 7- Considere el efecto del pH en la formación de fenol a partir de anilina, vía sales de diazonio, indicando como puede influir éste sobre los equilibrios que se manifiestan en fase acuosa ¿Por qué no es conveniente utilizar ácido clorhídrico?
- 8- ¿Qué estructura resonante elegiría para justificar las reacciones que con sales de diazonio ocurren:
- Con desprendimiento de nitrógeno
 - Sin desprendimiento de nitrógeno
- 9- En las reacciones de las sales de diazonio que ocurren con desprendimiento de nitrógeno con mecanismos S_NAr_1 la carga positiva que se genera sobre el grupo fenilo:
- ¿Se deslocaliza por resonancia? Justifique
 - ¿Podrán formarse entonces isómeros de posición si se hace uso de un catión fenil diazonio monosustituido en el anillo? Justifique
- 10- Considere los siguiente casos:
- El 1-bromo-4-nitrobenceno reacciona por S_NAr con más facilidad que el 3,5-dimetil-1-bromo-4-nitrobenceno
 - La diazocoplación con cloruro de bencenodiazonio ocurre menos fácilmente con 2,6-dimetil-N,N-dimetilanilina que con N,N-dimetilanilina Aplicando el mismo criterio de razonamiento justifique ambos casos, comparando efectos electrónicos y estereoquímicos

Conclusión

Consideramos que la incorporación de estas “preguntas buenas y pertinentes” a la propuesta pedagógica de la cátedra favorecerá el rol activo del estudiante en su



aprendizaje, el pensamiento reflexivo, la teorización y la modelización, estimulando el proceso de autoaprendizaje, despertando la curiosidad e incentivando la creatividad.

Referencias Bibliográficas

- (1) Quintanilla, Mario et al: *¿Qué piensan los profesores de Química en ejercicio de la resolución de problemas científicos escolares y sobre las competencias del pensamiento científico?* Estudios pedagógicos. Vol 40 N°2. Valdivia 2014
- (2) Gadamer, H.G.: *Verdad y método I y II*. Salamanca Edición Sígueme 2003

APRENDER QUÍMICA MEDIANTE INDAGACIÓN: EL MODELO DE 3 FASES

Elena Charro

Area de Didáctica de las Ciencias Experimentales. Facultad de Educación y Trabajo Social. Universidad de Valladolid. Valladolid. España. echarro@dce.uva.es

Introducción

Son numerosos los estudios, como los Informes PISA (OECD 2008), que reflejan los bajos resultados de los estudiantes españoles en materias de ciencias, lo que demuestra la necesidad de modificar las estrategias de enseñanza (Duit & Treagust 2003). El objetivo prioritario de la enseñanza-aprendizaje de las ciencias debe ser promover una actitud positiva en los estudiantes hacia la ciencia escolar, que mantenga la curiosidad y mejore la motivación hacia la educación científica, también, a lo largo de toda la vida (Fensham 2004). Para ello es necesario llevar al estudiante a la indagación de los fenómenos, de los hechos y de las teorías, entre otros; que le permita realizar observaciones, hacer preguntas, revisar diferentes fuentes de información, contrastar con lo que ya sabe, analizar e interpretar datos, formular respuestas, dar explicaciones y llegar a conclusiones. Así, la estrategia de enseñanza-aprendizaje por indagación se basa en el propio método científico, y se conoce como "indagación científica" (Ministrell & Zee 2000).

En este trabajo se presenta una experiencia didáctica que permite aprender Química mediante el uso de estrategias metodológicas indagatorias, de modo que este aprendizaje sea interesante, y que permita al alumno familiarizarse con procedimientos científicos, adquirir destrezas manipulativas y de comunicación, alcanzar la comprensión de conceptos, y desarrollar habilidades de trabajo cooperativo.

El enfoque novedoso reside en presentar los conocimientos teóricos en relación a su aplicabilidad, para contribuir a la motivación y mostrar la presencia de fenómenos químicos en la vida real. Esto se refleja en: i) Un título relacionado con la sociedad y basado en hechos reales, ii) El estudio centrado en la resolución de problemas científicos, que abarca el aprendizaje de objetivos educativos y científicos y iii) La inclusión de toma de decisiones socio-científicas para relacionar la ciencia con las necesidades de la sociedad.

Metodología

La propuesta didáctica sigue el "modelo de tres fases o etapas":

Etapa 1: Presentamos y analizamos el escenario social (por ejemplo, un tema social que comporte un aspecto científico). Más tarde, hacemos que los alumnos sean conscientes de su falta de comprensión de la materia científica y además les ayudamos a que lo manifiesten mediante cuestiones científicas, adecuadas para la subsiguiente investigación.

Etapa 2: Investigación basada en la indagación (la adquisición de la evidencia puede conseguirse a través de la bibliografía, empíricamente o mediante una mezcla de ambas) que lleve a resolver la cuestión científica.

Etapa 3: Etapa clave para consolidar el aprendizaje científico de forma que pueda aplicarse al escenario inicial y utilizar la materia científica aprendida para debatir o argumentar, así como para tomar decisiones socio-científicas.



La experiencia se ha llevado a cabo con futuros profesores de Educación Primaria, estudiantes de 2º curso de la Facultad de Educación de la Universidad de Valladolid (España), y lleva por título “El gas que bebemos”, siendo los contenidos curriculares los relacionados con las reglas de solubilidad. La experiencia tiene lugar en 3 sesiones de 50 minutos cada una, del siguiente modo:

Sesión 1: El profesor plantea el “escenario” en base al consumo de refrescos e inicia un *brainstorming* para identificar los factores que influyen en la solubilidad de los gases. Se proponen dos experiencias (generar CO₂ y conocer los factores que influyen en la solubilidad) para las que los alumnos, por grupos, propondrán un plan experimental.

Sesión 2: Tendrá lugar en el laboratorio, y comienza con la búsqueda de la proporción sal/ácido que genere más gas utilizando un globo. Posteriormente se realizarán distintas pruebas donde se analiza la variación con diferentes variables (temperatura, ...) analizando la efervescencia de una tableta de vitamina C.

Sesión 3: Se exponen los resultados en la pizarra donde se analizan y contrastan para conocer las reglas de solubilidad y los factores que afectan a la misma. Por último, los estudiantes escribirán un informe con las tablas de datos generadas y se entregará al profesor. El profesor utilizará varias rúbricas para evaluar el informe entregado, la participación en clase, y el trabajo en el laboratorio, así como el trabajo en equipo.

Con el fin de conocer la eficacia de las experiencias y si ha habido un impacto en la actitud hacia la ciencia de los alumnos se procede a realizar un análisis mediante el uso del cuestionario MoLE (*Motivational Learning Environment*) Bolte (1995).

Resultados y discusión

El cuestionario permite conocer la opinión acerca de la clase de Química real y la ideal (la que les gustaría), para lo que se analizan 7 variables: 1) satisfacción, 2) comprensión, 3) orientación, 4) relevancia de los temas, 5) oportunidad de participar, 6) participación de la clase y 7) deseos de participar, siguiendo una escala Likert de siete puntos. El cuestionario se pasa antes de iniciar la experiencia, analizando las clases reales de ciencias (pre-test-real) y las ideales (pre-test-ideal), y con posterioridad (post-test-real). El estudio comparado de los resultados refleja una discrepancia importante entre las clases reales y las ideales, lo que puede justificar la baja actitud hacia la ciencia. Tras llevarse a cabo la experiencia y analizando el post-test, se puede observar una mejora en la actitud.

Conclusiones

La propuesta didáctica presentada que sigue la estrategia de enseñanza por indagación permite abordar contenidos de Química de forma motivadora, comprobándose que metodologías activas y centradas en el alumno pueden mejorar sustancialmente la actitud hacia la ciencia de los alumnos, así como favorecer un aprendizaje significativo.

Referencias bibliográficas

Bolte, C. (1995). Conception and Application of a Learning Climate Questionnaire based on Motivational Interest Concepts for Chemistry Instruction at German Schools. In D.L. Fisher (Ed.) *The Study of Learning Environments*. Vol.8, 182–192. Perth, Australia: Curtin University.



- Duit R., Treagust D.F. (2003). Conceptual change: a powerful framework for improving science teaching and learning. *International Journal of Science Education*. 25 (6) 671–688.
- Fensham, P.J. (2009). Real World Contexts in PISA Science: Implications for Context-Based Science Education. *Journal of Research in Science Teaching*, 46(8), 884-896.
- Minstrelli, J., Zee, E.H. (2000). Inquiring into inquiry learning and teaching in science. Washington DC: AAAS.
- OECD (2008). Informe PISA 2006: Competencias científicas para el mundo del mañana.



ESTRATEGIA LÚDICA DE ENSEÑANZA BASADO EN CONTENIDO HTML5 PARA EL APRENDIZAJE DE LAS PARTES Y FUNCIONAMIENTO DE LOS ELECTRODOS

Alvarez Echazú, MI¹; Olivetti CE¹; Antezana, P¹; Galdopórpura¹, JM; Tuttolomondo, MV¹; Alvarez, GS¹; Mebert, AM¹; Foglia, ML¹; Desimone, MF¹

¹Cátedra Química Analítica Instrumental, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires (UBA). Junín 956 - Piso 3º (1113), Buenos Aires, Argentina. e-mail: alvarezchazu@ffyb.uba.ar

En la asignatura Química Analítica Instrumental, de la Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA, se desarrollan diferentes conceptos entre los cuales se encuentran los ligados a la electroquímica. Algunos, son particularmente conflictivos para los estudiantes, como el funcionamiento de los electrodos y los componentes que los conforman. Claramente, estos conceptos son de difícil comprensión, ya que son temas recurrentes en las clases de consulta, y los estudiantes fallan a la hora de ser evaluados en los exámenes de regularización y finales.

Los conocimientos básicos de electroquímica son fundamentales ya que en el ejercicio profesional de los bioquímicos y farmacéuticos la utilización de electrodos es cotidiano. Por ejemplo, para el correcto control del pH de soluciones se utilizan electrodos y, puntualmente en nuestra profesión, podemos mencionar que en el área de bioquímica clínica se pueden realizar dosajes de gases como oxígeno en sangre, entre otros analitos. En el área de farmacia son utilizados en varias ramas, como por ejemplo en control de calidad en industria farmacéutica en titulaciones potenciométricas. En base a lo expuesto, es necesario en el currículo y es importante generar estímulos para que el estudiante comprenda.

Cotidianamente, el desarrollo de este tema se encuentra abordado en una secuencia didáctica que involucra al menos tres etapas. En una primera instancia se explican los conceptos en forma de una clase expositiva, utilizando diferentes herramientas didácticas como las presentaciones en Power Point. En una segunda instancia se desarrolla una clase dirigida a la resolución de problemas numéricos. Ambas instancias son dirigidas por el docente a cargo y auxiliado por ayudantes de cátedra. Finalmente, en una tercera instancia, se refuerza la teoría en el laboratorio, mediante la experimentación práctica. Lamentablemente, debido a cuestiones de costo y por la numerosa cantidad de estudiantes en cada comisión, hoy por hoy es utópico contar con la suficiente cantidad de equipamiento (por ejemplo, electrodos) para todos los estudiantes en las prácticas de laboratorio. Vale la pena mencionar que es una asignatura cuatrimestral y que cada año la cursan aproximadamente 500 alumnos.

Por lo tanto, la utilización de la tecnología se vuelve atractiva para complementar la enseñanza en electroquímica. En este sentido, proponemos utilizar la tecnología para solucionar esta problemática, desarrollando para ello una función interactiva con un formato de “mapa interactivo” basada en contenido HTML5, permitirá que los estudiantes puedan reforzar lo explicado en el laboratorio, durante las clases y a su vez lo utilice como una herramienta de repaso y práctica antes de las instancias de evaluación.

En la pantalla principal del recurso interactivo, se encuentra la imagen de un electrodo. Alrededor de la imagen están señalados una serie de componentes y el estudiante debe indicar cuál es cada uno según lo visto en instancias anteriores (Figura 1). Esta función interactiva ofrece una experiencia de aprendizaje planteando un desafío al estudiante a través de la cantidad de intentos y el tiempo máximo para su resolución. Adicionalmente, una interfaz atractiva, los sonidos y la obtención de un puntaje son todos elementos claves para fomentar la motivación de los estudiantes.



Figura 1. Imagen extraída del recurso interactivo

El recurso desarrollado es de libre acceso, ya sea para estudiantes o docentes. Sin embargo, los docentes tienen también acceso a las estadísticas del número de jugadas, tiempo y puntuación media de los participantes. Con los resultados obtenidos de estas estadísticas, este recurso puede ser optimizado de forma continua, de manera tal que se adecue a las necesidades de los estudiantes, ya sea a nivel motivacional o de aprendizaje.

En busca de generar cambios en el modo de pensamiento, el uso de una estrategia lúdica de enseñanza como este recurso interactivo puede ser la forma de conseguirlo. Además, la incorporación del juego en la enseñanza de la electroquímica generaría



una nueva forma de encarar el tema volviéndolo más ameno para todos los estudiantes.

A través de esta función interactiva se busca incorporar una estrategia lúdica en los ambientes de aprendizaje en el área de la electroquímica, aumentando así la motivación de los estudiantes en el ámbito educativo, con el objetivo de construir el conocimiento de una manera más entretenida.

Este recurso interactivo puede incluirse fácilmente en un portal de acceso virtual, por lo tanto, todos los estudiantes independientemente de la cantidad que sean podrán acceder a la función interactiva en el momento y lugar que deseen, promoviendo el aprendizaje como un proceso más continuo.

El uso de la tecnología por parte de los estudiantes es cotidiano para múltiples propósitos, como por ejemplo la comunicación, la búsqueda de información y el entretenimiento. Pero, cuando de estudiar se trata, el estudiante se vuelve "arcaico". Tal vez por la forma en que se enseñan las materias, la forma de estudiar o las costumbres. Una manera de eliminar esa disociación, es implementando la tecnología en la enseñanza para que el estudiante la incorpore en la hora de estudiar.

Se intenta también con este recurso interactivo implementar exitosamente el uso de la tecnología para la enseñanza, con el objetivo de unir las tres áreas (Contenido, pedagogía y tecnología) que conforman el núcleo del marco teórico del conocimiento técnico pedagógico del contenido (TPACK).

Por lo innovador de la propuesta, buscamos obtener una enseñanza poderosa. El docente tiene la obligación de reconocer y entender en profundidad las TICs (tecnologías de la información y la comunicación) para generar prácticas de enseñanza que favorezcan aprendizajes valiosos y perdurables.

La incorporación de esta estrategia lúdica en nuestra asignatura es una forma de abordar el desafío que las nuevas tecnologías generan hoy en los procesos de construcción del conocimiento. Los estudiantes a partir de agosto 2019 (iniciación de la cursada) contarán con este recurso el cual se encontrará en el campus virtual de la asignatura, esta plataforma web presenta la ventaja de que el estudiante puede acceder a la misma desde distintos tipos de dispositivos (móvil, notebook, PC, tablet) vía internet.

Referencias

- Burbules, N. C. (2012). Ubiquitous learning and the future of teaching. *Encounters in Theory and History of Education*, 13, 3-14.
- Koehler, M. J., Mishra, P., & Cain, W. (2015). ¿Qué son los saberes tecnológicos y pedagógicos del contenido (TPACK)? *Virtualidad, educación y ciencia*, 6(10), 9-23.
- Maggio, M. (2012). Enriquecer la enseñanza: los ambientes con alta disposición tecnológica como oportunidad. Grupo Planeta Spain.

Educación en Química

DIFERENCIA EN EL RENDIMIENTO DE ALUMNOS QUE CURSAN LAS ASIGNATURAS QUÍMICA DE LA CARRERA INGENIERIA ELECTRONICA Y QUIMICA I DE BIOINGENIERIA

Daniel José Gomez, Cristina Laplagne, Cristina Díaz

Cátedras: “Química” (Ingeniería Electrónica) y “Química I” (Bioingeniería) – “Ingles” – Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de San Juan – Av. San Martín 1109 – 5400 – San Juan – Argentina
dgomez@unsj.edu.ar

Durante los años 2016 a 2018 se ha realizado un seguimiento del cursado de las asignaturas Química y Química I correspondiente a las carreras Ingeniería Electrónica (ELO) y Bioingeniería (BIO) de la Facultad de Ingeniería de la UNSJ, pudiendo inferir algunas causas probables del desempeño académico de los alumnos

Palabras clave: Química, Química I, Ingeniería Electrónica, Bioingeniería, ELO, BIO

Introducción

Previamente al tratamiento de datos es preciso aclarar que las asignaturas Química y Química I, si bien son de carreras distintas, son dictadas por el mismo equipo de cátedra y los contenidos curriculares en ambas son idénticos.

La única diferencia es la carga horaria, Bioingeniería cuenta con un crédito horario de 6,8 horas semanales, en tanto que Química cuenta con un crédito horario de 5 horas semanales.

Los datos obtenidos fueron los siguientes:

QUIMICA I - BIO

	2016	2017	2018
INSCRIPTOS	81	51	63
CURSARON	68	41	45
ABANDONAN	44	19	19
TOTALES REGULARES	24	22	26

QUIMICA – ELO

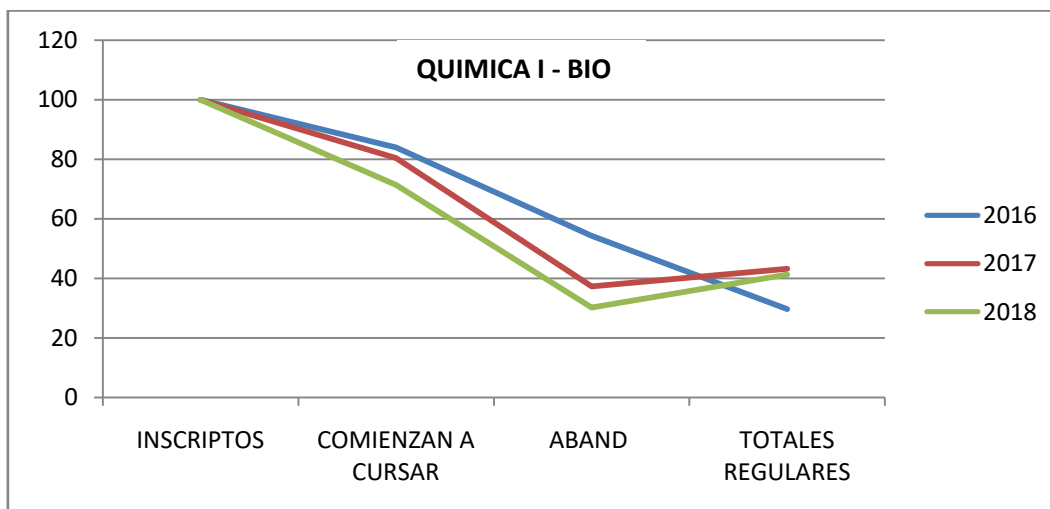
	2016	2017	2018
INSCRIPTOS	160	173	138
CURSARON	115	119	76
ABANDONAN	83	89	58
TOTALES REGULARES	32	30	18

Las referencias utilizadas son las siguientes:

- **cursaron**: alumnos que al menos rindieron un parcial
- **abandonan**: no finalizaron el cursado, teniendo en cuenta que pueden haber llegado a la última instancia de recuperación pero no lo hicieron
- **nunca cursaron**

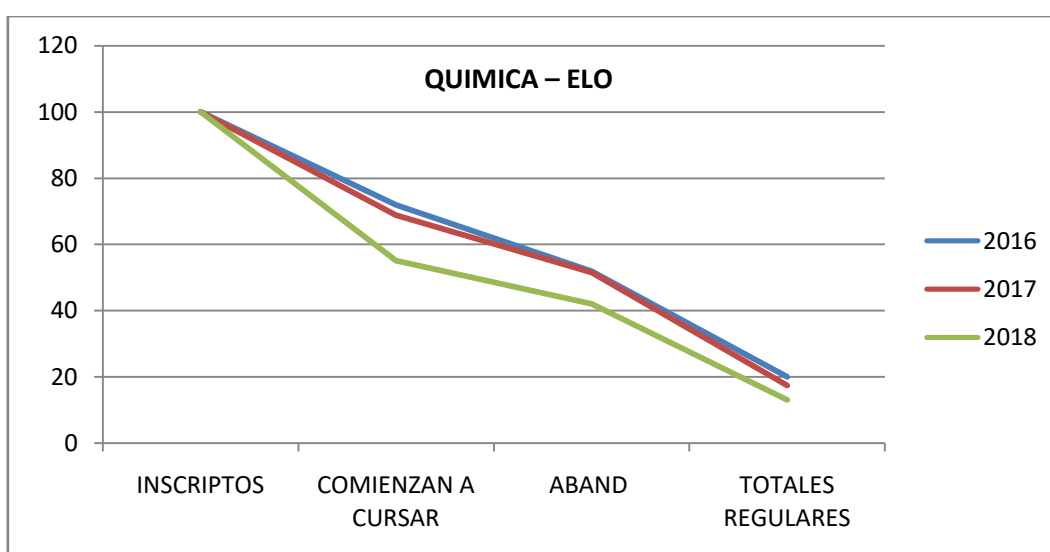
Si planteamos un cuadro de porcentajes se observa:

QUIMICA I - BIO				
	INSCRIPTOS (100 %)	CURSARON	ABAND	TOTALES REGULARES
2016	100	83,95	54,32	29,62
2017	100	80,39	37,25	43,13
2018	100	71,42	30,15	41,26



Se observa cierta analogía entre los años 2017 y 2018.

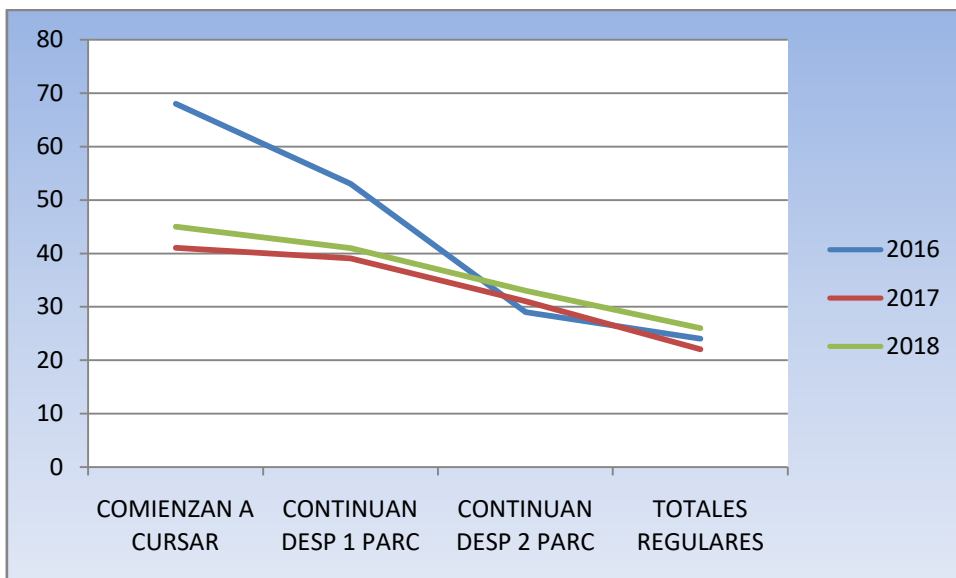
QUIMICA – ELO				
	INSCRIPTOS (100 %)	CURSARON	ABAND	TOTALES REGULARES
2016	100	71,87	51,87	20
2017	100	68,78	51,44	17,34
2018	100	55,07	42,02	13,04



Podemos inferir que se respeta un comportamiento similar todos los años.

La regularidad en ambas asignaturas se obtiene a través de tres evaluaciones parciales. El comportamiento observado fue el siguiente:

	CONTINUAN CONTINUAN			TOTALES REGULARES
	COMIENZAN A CURSAR	DESP 1 PARC	DESP 2 PARC	
2016	68	53	29	24
2017	41	39	31	22
2018	45	41	33	26

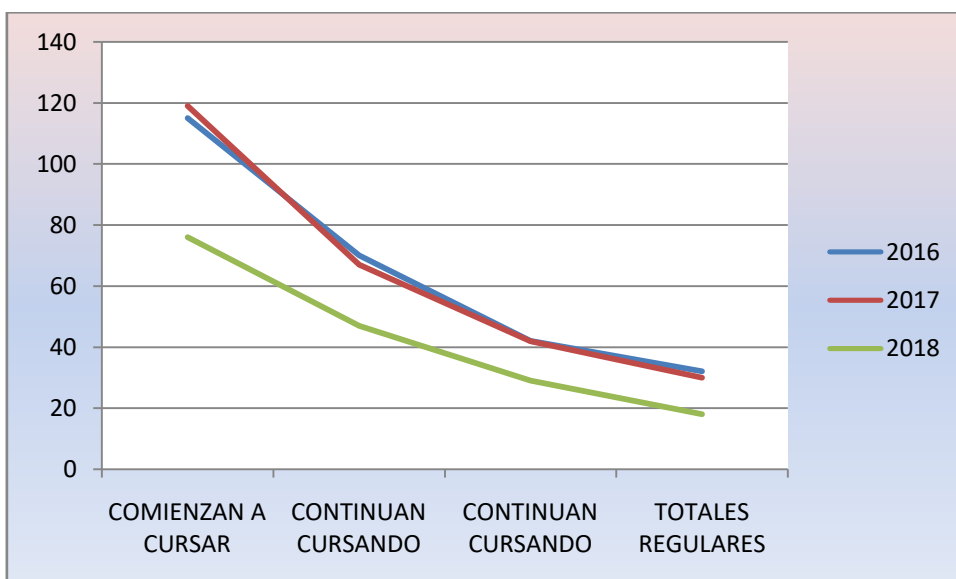


Nuevamente se observa analogía en los años 2017 y 2018

Para ELO tenemos los siguientes datos:

QUIMICA - ELO

	COMIENZAN A CURSAR	CONTINUAN CURSANDO	CONTINUAN CURSANDO	TOTALES REGULARES
2016	115	70	42	32
2017	119	67	42	30
2018	76	47	29	18

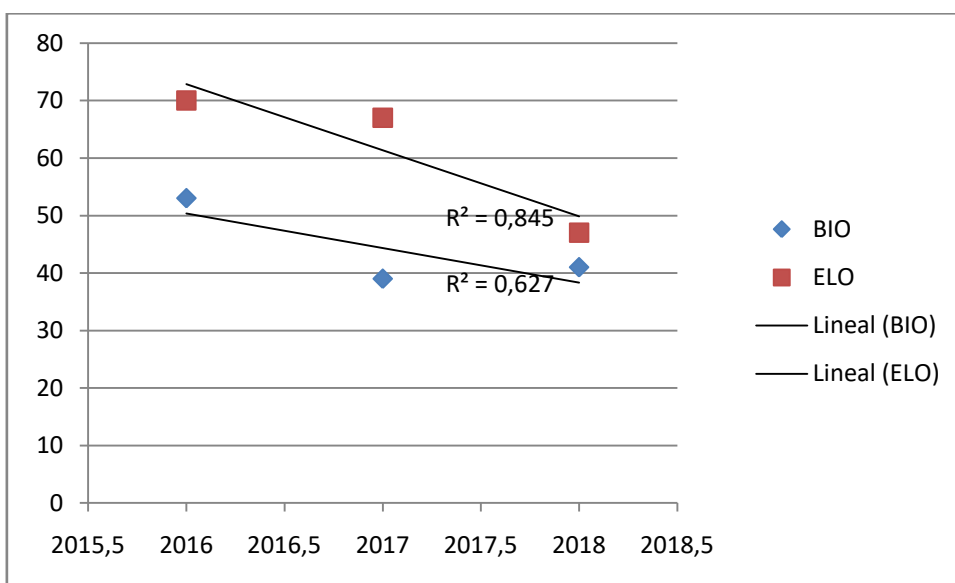


Aquí el comportamiento es semejante en todos los años

PORCENTAJE DE ALUMNOS QUE CONTINUAN CURSANDO DESPUES DE LA PRIMERA EXAMINACIÓN PARCIAL

CONT DESP 1 P

AÑOS	BIO	ELO
2016	53	70
2017	39	67
2018	41	47

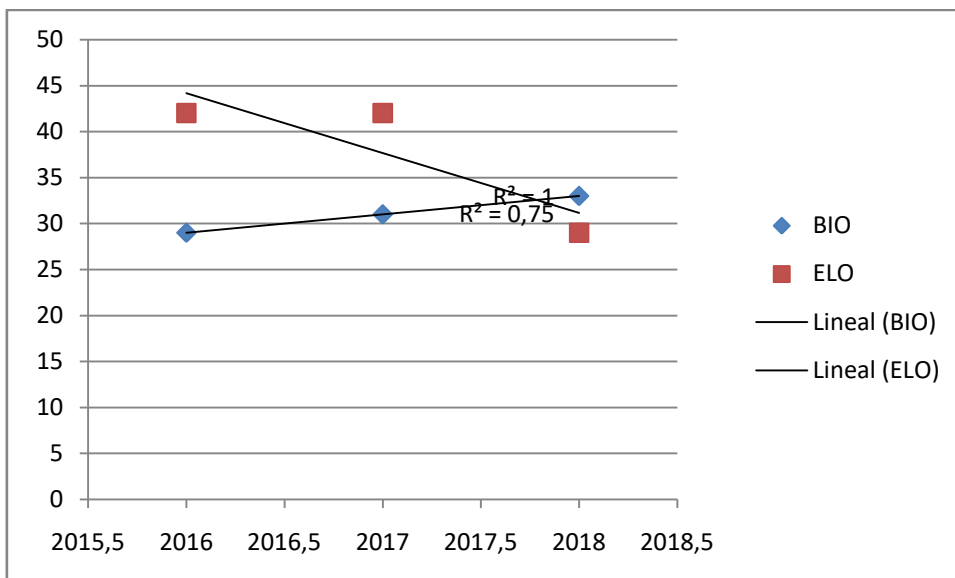


En ambas carreras observamos un descenso normal.

PORCENTAJE DE ALUMNOS QUE CONTINUAN CURSANDO DESPUES DE LA SEGUNDA EXAMINACIÓN PARCIAL

CONT DESP 2 P

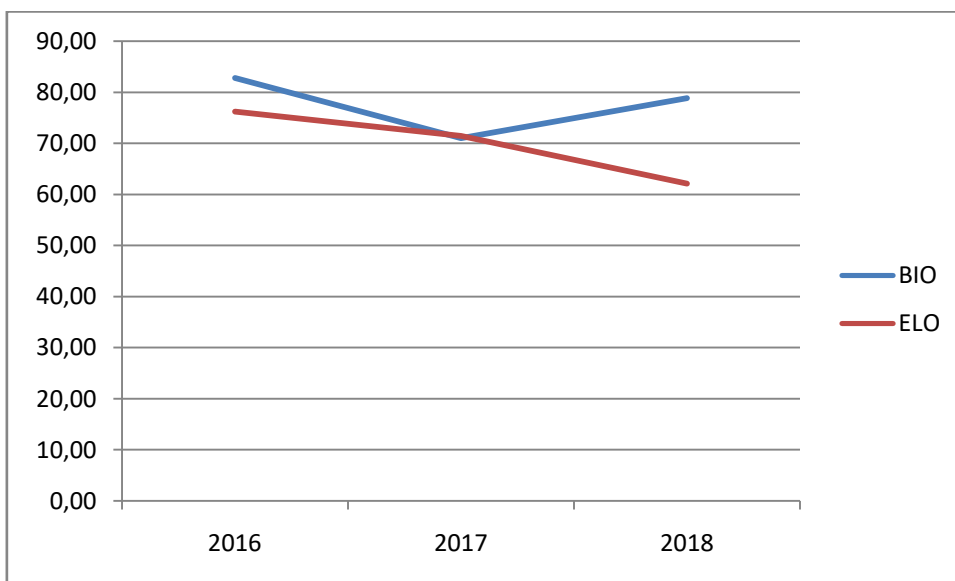
AÑOS	BIO	ELO
2016	29	42
2017	31	42
2018	33	29



Se observa en los alumnos de BIO, después del segundo parcial, un aumento en el porcentaje; en tanto que los alumnos de ELO tienden a abandonar el cursado.

PORCENTAJE DE ALUMNOS QUE CONTINUAN CURSANDO HASTA EL FINAL

AÑOS	BIO	ELO
2016	82,76	76,19
2017	70,97	71,43
2018	78,79	62,07



Nuevamente podemos inferir que los alumnos de BIO tienen un rendimiento superior a los de ELO.

Análisis estadístico

De acuerdo a los datos de alumnos que regularizaron en los años estudiados haremos nuestro análisis estadístico.

Alumnos que regularizaron su cursado (%):

	BIO	ELO
2016	82,76	76,19
2017	70,97	71,43
2018	78,79	62,07

Para saber si las varianzas poblacionales son estadísticamente iguales o no emplearemos la prueba F para varianzas de dos muestras:

	BIO	ELO
Media	77,5047471	69,8960044
Varianza	35,9910256	51,6158372
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	0,69728648	
P(F<=f) una cola	0,41082427	
Valor crítico para F (una cola)	0,05263158	

El valor F de 0,6972 es mayor al valor crítico (0,0526) en consecuencia asumimos que las varianzas presentan diferencias significativas.

Realizaremos una comprobación de hipótesis estadísticas. A tal fin se propone:

- La hipótesis nula, H_0 establece que no hay diferencias entre el porcentaje de alumnos que regularizan la materia de BIO con respecto a los alumnos de ELO, es decir, que las diferencias observadas se deben solo a errores aleatorios.
- La hipótesis alternativa, H_1 , establece la existencia de una diferencia entre valores de los parámetros medidos.

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	BIO	ELO
Media	77,5047471	69,8960044
Varianza	35,9910256	51,6158372
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	1,40800587	
P(T<=t) una cola	0,11594768	
Valor crítico de t (una cola)	2,13184678	
P(T<=t) dos colas	0,23189535	
Valor crítico de t (dos colas)	2,77644511	

El estadístico t (1,4080) es mayor que P(T) de dos colas entonces se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis de trabajo.

Conclusiones

Cabe aclarar que no todos los alumnos inscriptos en ELO pertenecen a esa carrera; como la asignatura Química y Química I es común a todas las especialidades de Ingeniería (11 carreras), muchos alumnos que quedan libres en su respectiva especialidad se inscriben en ELO para poder regularizar Química. Esto también condiciona el rendimiento, ya que, no todas las carreras de ingeniería presentan la misma exigencia al final del cuatrimestre. Y hay que destacar que un gran porcentaje de alumnos (casi el 50%) abandona antes de finalizar el cursado, incluso en la última instancia de recuperación.

Química (ELO) no presenta correlativas inmediatas, esto provoca que al final del cursado los alumnos opten por desechar la posibilidad de regularizar Química para poder regularizar alguna de las otras asignaturas que cursan en el semestre, las cuales, en su mayoría presentan correlativas inmediatas.

En tanto Química I (BIO) tiene como correlativa inmediata a Química II, y ésta última a materias de años superiores (Biología I, Biología II, etc).

Vale decir, los alumnos de BIO, al tener una correlativa inmediata, se ven obligados a regularizar la materia para poder cursar las siguientes. Lo que provoca una menor deserción.

Por otro lado, no debemos descartar la posibilidad de que BIO ofrezca mejores resultados por tener un crédito horario mayor y menor número de alumnos durante el cursado.

Las propuestas didácticas y curriculares se tratan de mejorar todos los años a través de encuestas realizadas a los alumnos, ambas carreras están acreditadas por CONEAU. Se desarrolla un tema teórico, finalizado este se realizan las prácticas de



aula (problemas) y posteriormente la práctica de laboratorio. Se cuenta con horas de consulta por parte de todos los integrantes de cátedra.

Bibliografía

- [1]<http://noticias.universia.es/en-portada/noticia/2014/07/17/1100728/crue-cambios-planes-estudio-agobian-estructura-universitaria.html>
- [2]https://www.exabyteinformatica.com/uoc/Estadistica/Estadistica_ES/Estadistica_ES_%28Modulo_3%29.pdf
- [3]http://www.conexionismo.com/leer_articulo.php?ref=prueba_t_de_student_para_la_comparacion_de_dos_muestras_independientes-j960497l
- [4] http://www.univo.edu.sv:8081/tesis/016155/016155_Cap5.pdf



PERCEPCIONES Y EXPECTATIVAS DE LOS ALUMNOS INGRESANTES DE LAS CARRERAS DE LA FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN EN RELACIÓN A LA ASIGNATURA QUÍMICA

M. Gabriela Muruaga¹, M. Laura Muruaga¹

¹ Universidad Nacional de Tucumán. Facultad de Ciencias Naturales e Instituto Miguel Lillo. Miguel Lillo 205. Tucumán. Argentina.
gabymuruaga@csnat.unt.edu.ar

Introducción: En la Facultad de Ciencias Naturales e IML, perteneciente a la Universidad Nacional de Tucumán se dictan cinco carreras de grado (Licenciatura en Ciencias Biológicas, Profesorado en Ciencias Biológicas, Geología, Arqueología y Museología).

En los últimos años la Facultad de Ciencias Naturales ha desarrollado e impulsado la creación de múltiples estrategias para la implementación de Cursos de Ingresos que apuntan a atender las diversas realidades de sus estudiantes, procurando el abordaje del ingreso, promoviendo la permanencia y teniendo como objetivo el egreso de las carreras que se dictan.

Durante los cursos de Ingreso 2017 y 2018 que fueron semipresenciales, se utilizó la plataforma moodle para el uso de aulas virtuales donde se les subía a los estudiantes información previa con contenidos mínimos y actividades de las distintas materias presentes en el curso: Vida Universitaria, Matemáticas, Química, Biología, Geología, Arqueología y Museología.

Las materias específicas tienen como objetivo poder brindar los contenidos mínimos necesarios y dar una perspectiva de las distintas actividades en las Ciencias de la Geología, Biología, Arqueología y Museología.

En este trabajo analizaremos específicamente la autopercepción de los ingresantes en relación de la asignatura Química, ya que es una ciencia básica en las cinco carreras dictadas y es fundamental y necesaria para el entendimiento de numerosos procesos de todas las carreras que se estudian en dicha facultad.

El propósito de este estudio fue identificar distintas características con que los ingresantes empezaban el curso de ingreso en relación a la asignatura química, y su percepción al estudio de la misma.

Metodología: Participaron en el estudio 610 alumnos ingresantes, mujeres y hombres a los que se les aplicó un cuestionario de motivos de ingreso, con el fin de identificar su motivación y expectativas comparando los conocimientos en química obtenidos en el nivel secundario y los conceptos de química impartidos en el curso de ingreso. El cuestionario incluía preguntas relacionadas a la edad de los ingresantes, tipo de establecimiento del cual provenían, dificultades encontradas en el curso de ingreso, si tuvieron o no química en el secundario, y preguntas de índole personal de autopercepción en el conocimiento de química, el gusto por la química, su dificultad, la cantidad de horas que dedicarían al estudio de la química. También se incluyó preguntas referidas al manejo del Aula virtual de la plataforma moodle y de los contenidos y actividades propuestas en la misma.

Resultados y Conclusiones: Con respecto a la edad de los Ingresantes a las carreras de Profesorado, Licenciatura, Geología, Museología y Arqueología el mayor rango oscila entre los 17 a 20 años exceptuando la carrera de Museología que hay igual porcentaje (40%) de los ingresantes entre 17 a 20 y los de 21 a 25 años de edad. Se puede observar que en el caso del Profesorado el 65,04% de los ingresantes provienen de establecimientos públicos, y el 34,96% proviene de establecimientos

privados, en cambio para los ingresantes de la Licenciatura el 53,10% proviene de establecimientos privados y el 44,24% de establecimientos públicos.

Para las carreras de Geología y Arqueología el porcentaje de alumnos provenientes de establecimientos privados y públicos es igual (50%). Se destaca que todos los ingresantes de la carrera de Museología provienen de establecimientos públicos.

Se les consultó a los alumnos que señalen cuáles fueron las dificultades encontradas durante el curso de ingreso cuyas opciones eran: 1- Adaptación al ámbito universitario. 2- Distancia entre la Facultad y su domicilio particular. 3- Bajo conocimiento. 4- Pocas horas de estudio. 5- Otras.

Se observó que los ingresantes de todas las carreras marcaron como máxima dificultad los bajos conocimientos que traen de los establecimientos medios. El 60% de los alumnos de museología, 37,40% de alumnos de Profesorado y 34,51% destacaron esta opción, mientras que los alumnos de Geología destacaron esta opción en igual porcentaje (26,92%) que la distancia entre la Facultad y sus domicilios. Los ingresantes de Arqueología señalaron como mayor dificultad las pocas horas de estudio (27,27%).

Los ingresantes de todas las carreras aseguraron que sí tuvieron la asignatura química en los establecimientos secundarios de donde provenían, en un alto porcentaje, mayor que el 75% en todos los casos.

Los ingresantes de todas las carreras calificaron sus conocimientos en química como REGULAR.

Los ingresantes de las carreras de Profesorado, Licenciatura, Museología y Arqueología manifestaron POCO gusto por la asignatura química, en cambio los ingresantes de Geología señalaron que les gustaba MUCHO la materia.

Los alumnos de todas las carreras clasificaron a la asignatura de dificultad media.

Los ingresantes de todas las carreras excepto Museología expresaron que dedicarían de 2 a 4 horas al día al estudio de la química, Mientras que los alumnos de Museología señalaron que dedicarían de 0 a 2 horas de estudio por día.

Todos los ingresantes señalaron como de MUY ÚTILES los contenidos subidos al Aula Virtual para el curso de Ingreso.

Los alumnos de todas las carreras manifestaron que el manejo del Aula virtual les resultó NADA DIFÍCIL a excepción de los alumnos del Profesorado cuya mayoría tildó la opción POCO DIFÍCIL.

Todos los alumnos respondieron que en su mayoría accedían desde sus casas a los contenidos del Aula Virtual.

A través de lo desarrollado en el presente trabajo, se procura dar cuenta de la importancia y validez de la realización de este tipo de cuestionarios que ayudarían a detectar los impulsores que generan en los ingresantes tener una mayor motivación por la asignatura química e ir cambiando las metodologías y herramientas de trabajo año a año que tengan como objetivo el aprendizaje amigable de la química.

Referencias:

- Adúriz Bravo, A., Izquierdo Aymerich, M. (2009). Un modelo de modelo científico para la enseñanza de las ciencias naturales. *Revista Electrónica de Investigación en Educación en ciencias*, 4 (1), 40-49.
- Calzada, V., Lecot, N., García, M.F., Cabrera, M., Camacho, X., Tassano, M., Castelli, R., Czerwonogora, A., Goicochea, E., González, M., Cabrae, P., y Cerecetto, H. (2014). Cursos masivos: ampliando expectativas. *Educación Química*, 25 (E1), 254-257.
- Castaldo, R.I., Sarubbi De Rearte, E., Murhell, A.N., y Chirre, A. E. (2010). *Expectativas y preocupaciones de Ingresantes a la Facultad de Odontología-Resultados preliminares*. II Congreso Internacional de Investigación y Práctica Profesional en Psicología. XVII Jornadas de Investigación Sexto Encuentro de



- Investigadores en Psicología del MERCOSUR. Facultad de Psicología. Universidad de Buenos Aires. Buenos Aires.
- Iñiguez Monroy, C.G., Aguilar Salinas, W.E., Fuentes Lara, M., y Rodríguez Gonzales, R.E. (2017). El interés en la Química General para Ingenieros y el Bajo Rendimiento Escolar. *Formación Universitaria*, 10 (4), 33-42.
- Muruaga, M.G., Muruaga, M.L., Vece, M.B., y Galindo, M.C. (2017). Rendimiento académico en química general en las Ciencias Naturales. Universidad Nacional de Tucumán. *Revista de Ciencia y Tecnología*, 9 (27), 39-45.
- Muruaga, M.G., Muruaga, M.L., Vece, M.B., y Galindo, M.C. (2015). Permanencia y abandono en química general de Profesorado en Ciencias Biológicas (FCN-UNT) en el período 2010-2015. *Serie Monográfica y Didáctica*, 9 (27), 39-45.

**ANÁLISIS DE FENÓMENOS FÍSICOS Y QUÍMICOS A PARTIR DE ALIMENTOS
DESTACANDO EL USO DEL LABORATORIO Y LAS TECNOLOGÍAS
EMERGENTES EN UN CURSO PREUNIVERSITARIO DE QUÍMICA**

Horacio José Martínez; Jéssica Noemí López; Andrea Beatriz Gallo; Celia Williman;
María Evangelina González Alejandro; Ivana Alberini; Hugo Rodolfo Cives; Fabricio
Hernán Raviol.

Facultad de Ciencias de la Alimentación - Universidad Nacional de Entre Ríos
Monseñor Tavella 1450, Concordia, Entre Ríos, República Argentina
martinezh@fcal.uner.edu.ar

Sección 12 - Educación en Química

Introducción

La Universidad Nacional de Entre Ríos y, en particular, la Facultad de Ciencias de la Alimentación ha sostenido en forma ininterrumpida durante más de 40 años el curso preuniversitario de química, alentada por lo que expresa su estatuto de la siguiente manera “Impulsando la interacción con los otros sectores de la sociedad a partir de su desarrollo académico, científico y tecnológico”, UNER (2005), lo que la ha llevado a relacionarse constantemente con su entorno al plantear “la institución cuenta con una política de extensión que pone el acento en la generación y fortalecimiento de vínculos entre la unidad académica y la comunidad, y se divide en seis ejes, destacándose el eje N°4 en donde se pone especial énfasis en la interacción con estudiantes” (Res. 409/13 CONEAU), siendo de vital importancia el poder dar continuidad a nuestras futuras generaciones en las carreras de ingeniería. Es así como dando continuidad al curso preuniversitario de química surgió la presente propuesta, poniendo énfasis al considerar el uso del laboratorio como lo sugieren Idoyaga *et al.* (2018) quienes sostienen “...la tradición en educación en física considera central a la actividad experimental en la enseñanza.” en coincidencia con ello se planteó la enseñanza como lo declaran Ortolani, *et al.* (2018): “Esto incluye los conocimientos científicos y el uso que de éstos hagan los estudiantes para identificar cuestiones científicas, explicar fenómenos científicamente y utilizar las pruebas científicas.”. Complementado estos enfoques, se tuvo muy en cuenta lo destacado por Galagovsky, *et al.* (2014) “...la incorporación de historia en las clases de química, para generar motivación y, también, para ayudar a la construcción de una mejor idea sobre la naturaleza de la ciencia en los estudiantes”.

Objetivos

Analizar fenómenos físicos y químicos a partir de alimentos mediante experiencias sencillas, implementando el uso del laboratorio y las tecnologías emergentes a fin de estimular el trabajo cooperativo y los aportes individuales en la construcción del conocimiento.

Metodología

El curso se llevó adelante durante cuatro viernes del mes de octubre en el horario de 17:00 a 21:00h en laboratorios de la Facultad de Ciencias de la Alimentación, con un total de 43 alumnos. Como temario guía se mantuvo la secuencia de contenidos conceptuales trabajada años anteriores. Al dar inicio, se desarrolló la temática seguridad en laboratorios. La metodología fue explicativa por parte de los docentes a cargo, analizando los fenómenos físicos y químicos a partir de las siguientes experiencias: la primera semana se realizó la destilación de distintas muestras de vino y cerveza; la segunda se sometieron a calentamiento en tubos de ensayo con mechero de

bunsen distintas muestras de azúcar y chocolate; la tercera se trabajó con lápiz y papel en la representación del átomo y la estructura de la materia y durante la última se trabajó en la obtención de soluciones, utilizando como solutos: azúcar, sal, bicarbonato de sodio, yodo, azufre y, como solventes: agua y alcohol. Además se analizaron distintas etiquetas de alimentos, observando la forma en que éstas expresan la concentración. Los asistentes se organizaron en grupos de diez integrantes aproximadamente, finalizando cada encuentro con una puesta en común. El material generado durante los encuentros, así como también el material bibliográfico oficial, se puso a disposición en un espacio virtual interactivo. Al finalizar se realizó una encuesta a los alumnos con una escala de evaluación de seis niveles de apreciación. Las fotos N°1 a N°6 evidencian lo expresado.



Foto N°1: Durante la destilación.



Foto N°2: Calentamiento de muestras.



Foto N°3: Compartiendo ideas sobre el átomo.



Foto N°4: Obteniendo soluciones.

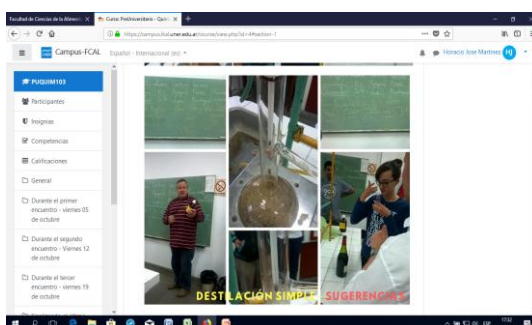


Foto N°5: Compartiendo sugerencias en el campus.

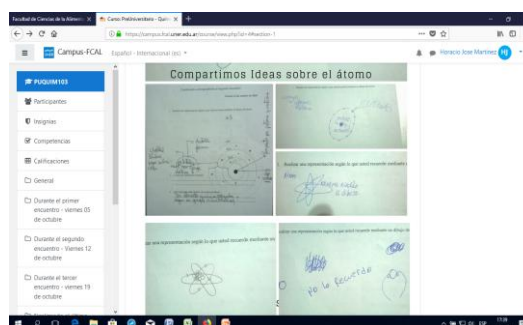
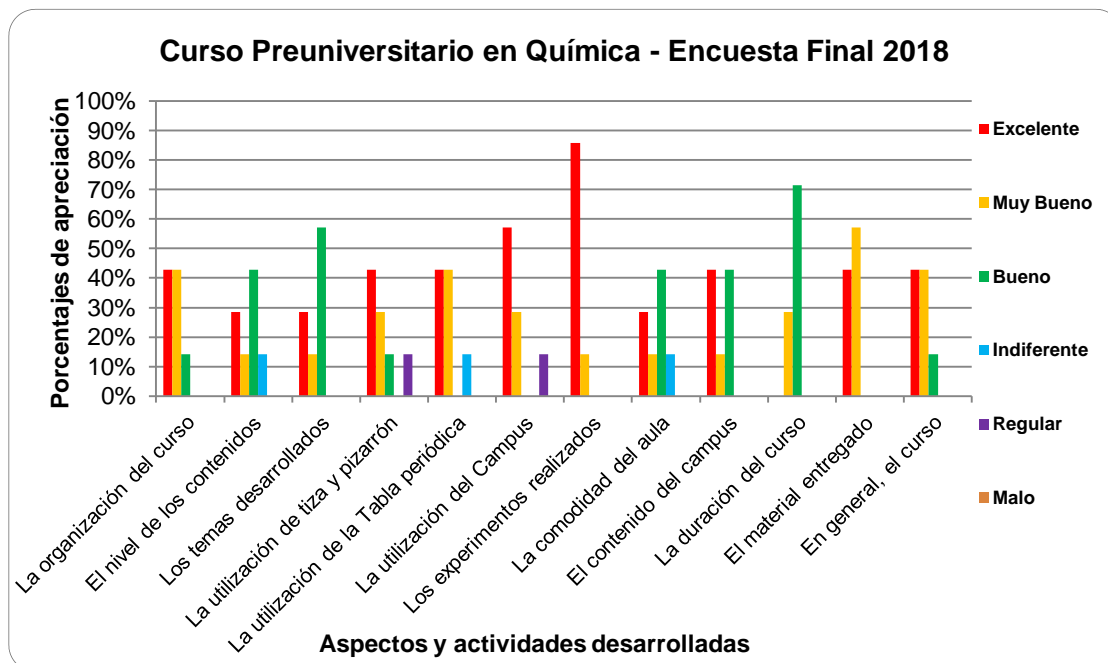


Foto N°6: Compartiendo ideas sobre el átomo en el campus.

Resultados y conclusiones

El gráfico N° 1 representa los resultados porcentuales de la encuesta final del curso preuniversitario en química expresada por los estudiantes frente a los distintos aspectos y actividades desarrolladas.

Gráfico N° 1: Resultados de la encuesta final del curso preuniversitario en química 2018.



En cuanto a la percepción de los estudiantes sobre el uso del campus, arrojaron resultados con un alto porcentaje entre muy bueno y excelente en actividades auto reguladas como los cuestionarios virtuales.

Se destaca el alto porcentaje de apreciación sobre las prácticas experimentales presenciales, uno de los principales objetivos del curso, al incorporar el uso del laboratorio para el análisis de los fenómenos físicos y químicos, lo cual sigue siendo de suma importancia para poner en juego sus capacidades individuales y colectivas de reflexión metacognitivas.

Bibliografía

- Estatuto de la Universidad Nacional de Entre Ríos. (2005). Resolución Consejo Superior N° 113/05. Título III Medios de la Realización. Capítulo 3 de la Extensión Universitaria y Función Social. Art. 80 inciso a.
- Galagovsky, Lydia; Bekerman, Diana; Di Giácomo, María Angélica. (2014). Capítulo 7. Enseñanza de la Química: Lenguajes expertos como obstáculos de aprendizaje. Del libro digital: Avances en Didáctica de la Química: Modelos y lenguajes. Pág. 116 – 117.
- Idoyaga, Ignacio J.; Maeyoshimoto, Jorge. (2018). Capítulo IV. Las actividades experimentales simples: una alternativa para la enseñanza de la física. Del libro digital: Comunicando la Ciencia. Pág. 55. ISBN 978-987-749-105-0.
- Ministerio de Educación de la República Argentina. (2013). Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria, CONEAU. Resolución 409/13. Expte N° 804-0739/11. Acreditación de la Carrera de Ingeniería de Alimentos.



- Ortolani, Adriana E.; Güemes, René O.; Falicoff, Claudia B.; Tiburzi, M. del Carmen; Odetti, Héctor S. (2018). Capítulo XIII Producción y evaluación de materiales para la formación en competencias científicas de los estudiantes de química en un proceso de articulación escuela media–universidad. Del libro digital: Comunicando la Ciencia. Pág. 164. ISBN 978-987-749-105-0.



Educación en Química

LABORATORIO DE QUÍMICA PARA INGENIERÍA AGRONÓMICA.

DESAFÍO Y PROPUESTA.

Alejandra Goyeneche, Lydia Galagovsky

alegoy@hotmail.com

Introducción

En cursos de química universitaria las experiencias de laboratorio suelen planificarse alejadas del interés de los estudiantes y se limitan a seguir instrucciones a modo de receta que no favorecen el aprendizaje sustentable. En este trabajo describimos una propuesta innovadora en Química de primer año de Ingeniería Agronómica -Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires- basada en el enfoque de Ciencia en Contexto y enmarcada en el Modelo de Aprendizaje Cognitivo Sustentable (Galagovsky, 2004 a, b). La hipótesis sobre la que trabajamos es que el aprendizaje de química en Agronomía resulta interesante y motivador para los estudiantes cuando está contextualizado dentro de un Conflicto Cognitivo Global que relaciona contenidos químicos con marcos situacionales de la futura profesión de Ingenieros Agrónomos.

Metodología

La planificación didáctica se enfocó en provocar en los estudiantes la toma de conciencia de un Conflicto Cognitivo Global (de índole agronómica) y de Conflictos Cognitivos Parciales (de índole química), de tal forma de generar competencias profesionales que valoren la necesidad de tener conocimiento químico para la toma de decisiones agronómicas. La innovación integró los temas volumetría ácido-base y volumetría redox; en clases de teoría, problemas y laboratorio.

El **Conflicto Cognitivo Global** se presentó como un problema agronómico con detalles de perfil de suelos con valores de Carbono Orgánico (Corg) y Nitrógeno Total (Ntot), que demandaba a los estudiantes tomar decisiones o proponer explicaciones (figura 1). Se elaboraron tantos problemas como grupos de 3 estudiantes.

La topografía es un factor que condiciona el contenido de Carbono orgánico de un suelo.

a) Describan la relación que presenta la tabla respecto del C orgánico en superficie y la posición en el relieve y a partir de esto intenten postular mecanismos o procesos que expliquen estos resultados

Contenido de carbono orgánico en un sistema de producción de agricultura continua en diferentes posiciones del paisaje

Posición en el paisaje	baja	media	loma
Año de evaluación	2012	2012	2012
Sistema de producción	Agricultura continua	Agricultura continua	Agricultura continua
C org. (g/Kg)	48,5	25,0	20,9
C org. (%)			
N total			

b) Expresen el contenido de Carbono orgánico en porcentaje y estimen el porcentaje de N total en esos suelos suponiendo que la relación C/N es 11:1

c) Tengan en cuenta el texto “*El Laboratorio de análisis de suelos: ¿diagnóstico productivo y pesquisa ambiental?*” Expliquen con sus palabras cuál creen que puede ser la utilidad de realizar estos estudios.

Figura 1: Ejemplo de problema agronómico para generar Conflicto Cognitivo Global.

Los **Conflictos Cognitivos Parciales** se presentaron como cuestionarios y experiencias de laboratorio, actividades interrelacionadas y de resolución grupal.

Los cuestionarios consistieron en problemas acerca de las determinaciones de Ntotal por el método Kjeldahl (aplicación de volumetría ácido base) y de Corg por Walkley-Black (aplicación de Volumetría redox), respectivamente. Se pretendía que los estudiantes relacionaran cada técnica con los fundamentos que subyacen en ellas y reflexionaran acerca de errores y alcances de los métodos. Para resolver los cuestionarios disponían de las técnicas y podían valerse de la explicación teórica previa y textos aportados por los docentes, cuyos discursos son descriptivos, por lo que resolver los problemas exigía procesos cognitivos superiores a leer, escuchar y copiar. La resolución de cada cuestionario y su socialización se desarrollaron en una clase.

Las experiencias de laboratorio consistieron en que cada grupo debía preparar una muestra de perfil de suelo del problema agronómico simulada, aplicar los métodos Kjeldahl y Walkley-Black para esa muestra y comprobar su composición, y resolver una muestra incógnita preparada por sus compañeros. Las muestras simuladas debían prepararse a partir de arena y fuentes de nitrógeno y carbono establecidas; esto exigía previamente calcular cuánto pesar de cada sustrato a partir de su composición y escribir la técnica. Para aplicar los métodos seguían las técnicas analizadas en los cuestionarios. Resolver la muestra incógnita implicaba el intercambio con el grupo que la había originado.

Se realizó una evaluación -escrita individual domiciliaria- cuyas preguntas incluían el problema agronómico y las experiencias de laboratorio. Las preguntas implicaban describir procedimientos y observaciones experimentales, realizar cálculos a partir de datos experimentales y analizarlos con base a errores y alcances de cada método, reflexionar acerca de las limitaciones de la simulación y del propio proceso de aprendizaje. Los estudiantes tuvieron 20 días para su resolución.

Resultados.

La experiencia se realizó durante tres años consecutivos y demandó 3 semanas de 6 horas de clase. El número de estudiantes fue 39, 22 y 15 respectivamente. La innovación implementada se evaluó a partir de una encuesta -anónima e individual- en la que cada estudiante seleccionaba una palabra y un emoticón -de sendas listas- para diferentes actividades. Los resultados que muestra la tabla 1 evidencian el éxito de la propuesta didáctica.

Tema	Actividad/ año →	Volumetría ácido-base (Kjeldahl)			Volumetría redox (Walkley-Black)		
		2015	2016	2017	2015	2016	2017
Los problemas		66% P	75% P	72% P	59% P	70 % P	94 % P
		34% N	5% I	6% I	51% N	30 % N	6% N
El trabajo experimental		90% P	77% P	59 % P	84% P	74% P	59% P
		10% N	23% N	12% I	16% N	26% N	16 % I
La evaluación		66% P	76% P	75% P	62% P	68% P	88 % P
		34% N	24% N	6% I	38 % N	32% N	12 % N
La relación del tema con tu profesión		97% P	96% P	79% P	94% P	100 % P	100% P
		3% N	4% N	11% I	16% N		
Lo que aprendiste		96% P	91% P	93% P	90% P	87% P	100 % P
		2% I	9% N	7% N	5%I	13% N	
		2% N			5%N		

Tabla 1: Resultados de la encuesta de evaluación de la propuesta didáctica. Porcentaje de estudiantes que seleccionaron palabras positivas (P), indiferentes (I) y negativas (N) para cada actividad.

Otra parte de la encuesta, de libre expresión, reveló que 87%, 90% y 76% de los estudiantes de las cohortes respectivas se sintieron motivados por la Química, argumentando que aprendieron cuestiones relevantes para su carrera y les permitió reflexionar sobre capacidades profesionales que desconocían como el trabajo de laboratorio y la



investigación. Los estudiantes que se manifestaron negativamente sostuvieron que no entendieron el trabajo o lo percibieron muy orientado al laboratorio.

Conclusiones

La planificación didáctica focalizada en tareas autorreguladas exigió gran compromiso en los estudiantes. La resolución de los conflictos cognitivos planteados resultó un desafío que pudieron resolver gracias al intercambio entre sus compañeros y los docentes. La propuesta fue superadora –en términos de motivación y reflexión metacognitiva de los estudiantes– respecto de las clases centradas en la mera presentación de información química.

Referencias

GALAGOVSKY, L. (2004a). Del aprendizaje significativo al aprendizaje sustentable. Parte I. El modelo teórico. *Enseñanza de las Ciencias* 22(2), 229-240.

GALAGOVSKY, L. (2004b). Del aprendizaje significativo al aprendizaje sustentable. Parte II. Implicancias comunicacionales y didácticas. *Enseñanza de las Ciencias*, 22(3) 349-363.

Educación en Química

EL USO DEL TELÉFONO CELULAR EN LAS CLASES EXPERIMENTALES. EXPERIENCIA INNOVADORA EN EL ÁMBITO UNIVERSITARIO.

Sandra A. Hernández, ^{1,3*} y **Sonia A. Farenzena** ^{2,3}

¹Gabinete de Didáctica de la Química – ²Área Química Analítica – Departamento de Química – Universidad Nacional del Sur – ³Instituto de Química del Sur (INQUISUR, UNS-CONICET). Av. Alem 1253, (B8000CPB) Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.
sandra.hernandez@uns.edu.ar

Introducción

La rápida masificación de dispositivos móviles, en particular de los teléfonos inteligentes (smartphones), entre los estudiantes universitarios, permite analizar la potencialidad didáctica de estos dispositivos que se encuentran literalmente al alcance de la mano.

Zapata-Ros (2012), aporta el concepto de aprendizaje móvil o ubicuo, señalando que la tecnología ubicua permite al estudiante realizar actividades educativas allí donde esté. El aprendizaje ubicuo se suele definir como el que se produce en cualquier lugar y momento y la utilización de dispositivos móviles para el aprendizaje (m-learning) indudablemente potencia considerablemente este tipo de aprendizaje (Reina, 2012).

En este trabajo se asume el desafío de diseñar experiencias de enseñanza basadas en dispositivos móviles que mejoren los resultados de aprendizaje y la motivación de los estudiantes universitarios al efectuar trabajos prácticos de laboratorio.

La estrategia se implementó en 2017, en la asignatura Bromatología y Nutrición B, con 34 estudiantes de la Universidad Nacional del Sur, que cursaban el primer cuatrimestre de 4to año de la carrera de Bioquímica. Se analiza la innovación planteada y la posible relación, entre el uso de un video grabado y editado por los estudiantes, utilizando sus teléfonos inteligentes y el rendimiento académico.

Esta propuesta fue desarrollada en el marco del Proyecto de Grupo de Investigación “Estudios de química en contexto desde un enfoque ciencia, tecnología y sociedad” que las autoras desarrollan en el Departamento de Química de la UNS y cuya hipótesis de trabajo se orienta a abordar la investigación de temas de relevancia social y de impacto en la enseñanza de la Química de manera interdisciplinar y a través de un enfoque CTS, con vistas a promover la alfabetización científica y contribuir a formar a los docentes y estudiantes de diferentes niveles educativos en una visión holística del mundo, cimentada en la relación entre la ciencia, la tecnología, la sociedad y el ambiente.

El porqué de la propuesta

El trabajo práctico de laboratorio en el cual se realizó la intervención educativa, consiste en la determinación de proteínas totales; es decir, la determinación de nitrógeno total por el método Kjeldahl, en una muestra incógnita de un determinado alimento, para luego relacionarlo con el contenido proteico a través de un factor apropiado. La práctica se desarrolla en tres etapas: digestión ácida, destilación y valoración, con una carga horaria de seis horas reloj distribuidas en dos clases de 3 horas cada una, separadas entre sí por una semana.

En apreciación de los estudiantes, el trabajo práctico se torna largo y tedioso, con la consecuente desmotivación. En apreciación de la docente, dicha abulia queda a merced del “distractor tecnológico”, el celular.

Reconociendo la necesidad de integrar la tecnología a la práctica universitaria y en el convencimiento de que las tecnologías de la información y la comunicación (TIC) pueden complementar, enriquecer y transformar la educación, la docente a cargo de esta práctica decide incorporar el uso del celular con fines académicos.

Metodología

El día del trabajo práctico de laboratorio se propone a los estudiantes, distribuidos en equipos de 2 o 3 integrantes, filmar un video de la práctica a realizar utilizando sus teléfonos celulares. Se les aclara a su vez, que dicho material debe ser editado compaginando la integración de conceptos teóricos libremente (diapositivas, voz en off, música, etc.) para su mejor comprensión. Se pauta una duración máxima de 4 minutos y se programa la exposición de los mismos y la selección del mejor video para ser incorporado a la plataforma de aprendizaje Moodle como material de estudio de la cátedra. A demanda de los estudiantes, la docente supervisa conceptualmente dicha edición.

Además de promover la expresión personal, apoyando las capacidades de creatividad y pensamiento crítico, se pretende reforzar el aprendizaje a través de la reproducción de los videos grabados en clase y favorecer el trabajo en equipo (Correa & Pablos, 2009).

Resultados y discusión

El día en que se realizó el trabajo experimental de proteínas, los estudiantes se mostraron motivados y entusiastas. Si bien no todos los equipos compaginaron sus videos en tiempo y forma de acuerdo a lo pautado, los grupos que no lo hicieron, igualmente dispusieron del material para repasar los conceptos necesarios a la hora de rendir el examen escrito. Esto pudo corroborarse a través de las calificaciones obtenidas por los estudiantes en comparación con el desempeño de años anteriores. Podría decirse que en este caso, el celular se constituyó en una herramienta potenciadora del aprendizaje móvil o ubicuo, disponible en cualquier lugar y momento. El video seleccionado posee una duración de 3 minutos y 33 segundos y además de la filmación, contiene 12 diapositivas teóricas referidas a la importancia de las proteínas y 3 fotos representativas de la práctica realizada. Posee además música de fondo y la voz en off de uno de los estudiantes relata las experiencias.

Los estudiantes que cumplieron con la consigna en su totalidad manifestaron haber disfrutado del trabajo en equipo, aprendiendo no sólo del tema teórico a abordar sino también sobre el manejo de la tecnología aplicada a tal fin.

A modo de conclusión

Los estudiantes pudieron pensar sus trabajos prácticos de manera grupal e individual, generando y compartiendo ideas de manera colaborativa. La innovación introducida ayudó a promover la capacidad creatividad, la expresión personal y el pensamiento crítico.

El video seleccionado en primer lugar se subió a la plataforma educativa Moodle para que los alumnos de las sucesivas cohortes pudieran utilizarlo como material de estudio. Asimismo, este material está siendo utilizado, con muy buenos resultados, por los estudiantes de Educación Técnico Profesional que realizan sus Prácticas Profesionalizantes en la UNS. Dichas prácticas se constituyen en una aproximación progresiva al campo ocupacional hacia el cual se orienta la formación técnico profesional de los estudiantes, vinculando la formación académica y los requerimientos de los sectores científico, tecnológico y socioproductivo de nuestro país.



Los resultados obtenidos alientan a promover la ejecución de nuevos materiales en el convencimiento de que diseñar experiencias de aprendizaje basadas en dispositivos móviles mejoran los resultados de aprendizaje y la motivación.

Referencias bibliográficas

- Correa, J., & Pablos, J. (2009). Nuevas tecnologías e innovación educativa. *Revista de Psicodidáctica*, 14 (1), 133-145.
- Reina, G. (2012). *Nuevas tecnologías aplicadas a la educación: la clase no finaliza en el aula*. Buenos Aires: Ugerman Editor.
- Zapata-Ros, M. (2012). Calidad en entornos ubicuos de aprendizaje. *RED: Revista de Educación a Distancia*, (31), 1-12.

Sección: Educación en Química

**ESTEREOTIPOS DE ARGUMENTOS SOBRE ALIMENTACIÓN:
LA QUÍMICA AUSENTE**

Valeria Edelsztein^{1,2}, Lydia Galagovsky²

^aConsejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

^bCentro de Formación e Investigación en Enseñanza de las Ciencias (CEFIEC), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (UBA), Argentina.

valecaroedel@yahoo.com

INTRODUCCIÓN

Previamente al acercamiento escolar, los niños y jóvenes adquieren diversas nociones y representaciones sobre el tema de hábitos alimenticios y requerimientos del estado nutricional que pueden dar lugar a creencias sobre alimentos que no se basan en evidencias científicas.¹⁻⁴ La propagación social de falsos mitos y las propias creencias sobre los alimentos y sus aportes nutricionales que sostienen los docentes deben ser revisados para enseñar hábitos alimentarios apropiados.

En este trabajo, se realizó un relevamiento de los argumentos sobre la veracidad (o no) de distintas frases relacionadas con dicha temática sobre un grupo de 20 profesores de escuela media de la Ciudad de Buenos Aires, pertenecientes a las áreas de biología, química, física, fisicoquímica y matemáticas.

METODOLOGÍA DE TRABAJO

La actividad se desarrolló durante un taller presencial de 2 horas con la aplicación de un instrumento didáctico (ID) que consistía en cuatro frases relacionadas con alimentación y nutrición, para las cuales los docentes debían indicar si estaban totalmente en desacuerdo (TD), bastante en desacuerdo (BD), bastante de acuerdo (BA) o totalmente de acuerdo (TA), junto a una breve argumentación que fundamentara su decisión. La Tabla 1 muestra las frases, las respuestas como porcentajes para cada opción (TA, BA, BD o TD) y las argumentaciones más representativas.

El relevamiento de las respuestas puso en evidencia las muy variadas representaciones mentales e ideas previas. Finalmente, se aportó material teórico frente a participantes muy motivados por conocer los argumentos científicamente correctos que sostendrían -o no- la veracidad de cada frase.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los porcentajes de la Tabla 1 tienen fines exclusivamente comparativos ya que no pretenden ser importantes en sí mismos ni generalizables a otras poblaciones.

A continuación se explicarán brevemente los fundamentos teóricos que sustentan (o no) cada frase y se harán comentarios acerca de las argumentaciones de los participantes.

Frases	%TD	%BD	%BA	%TA	Porque...
1. Es necesario tomar dos litros de agua por día.	0	0	10	90	<ul style="list-style-type: none"> • es importante hidratarse. (TA) • lo recomiendan los médicos. (TA) • me lo decían de niña. (TA) • es necesaria para el buen funcionamiento del organismo. (TA) • no siempre son dos litros. Depende de cada persona. (BA)
2. Es fundamental comer zanahorias para asegurar una buena visión.	0	10	35	55	<ul style="list-style-type: none"> • la zanahoria tiene algo que ayuda a ver mejor (TA) • lo leí en Internet/revistas/lo escuché en la televisión/radio (TA) • lo decían las abuelas (BA) • supongo que podría comer otras cosas además de zanahorias (BD)
3. Al preparar alimentos fritos, debe usarse la menor cantidad posible de aceite en su cocción.	0	0	15	85	<ul style="list-style-type: none"> • las grasas de la fritura son malas para la salud. (TA) • es malo para la salud pero si se usa poco aceite no es tan terrible. (TA) • no hay que comer mucho pero, a veces, un poco está bien (BA)
4. Es conveniente elegir aceites libres de colesterol para consumir.	10	15	45	30	<ul style="list-style-type: none"> • el colesterol hace mal (TA) • si es aceite de oliva no es tan malo y se compensa (BA) • el aceite y el colesterol se necesitan en poca cantidad así que no hace mal consumirlo de vez en cuando (BD) • el aceite no tiene colesterol (TD)

Tabla 1. Respuestas de los profesores al ID en términos de porcentaje y argumentaciones más representativas.

Frase 1: Es necesario tomar dos litros de agua por día

El agua en los seres vivos cumple diversas funciones: solvente, medio de reacción, transporte, estructural, amortiguadora mecánica y termorreguladora. Sin ella, no podrían llevarse a cabo las transformaciones bioquímicas propias de todas las células. El 80% del agua del cuerpo humano proviene de su ingesta y las pérdidas principales se producen por vía respiratoria, cutánea y orina; por tal motivo, la cantidad de líquido a consumir por día también dependerá del interjuego de estos factores.^{5,6}

Si bien un 90% de los participantes afirmó estar completamente de acuerdo con la frase, ninguno de ellos argumentó sobre detalles del papel del agua en el organismo. Solamente dos participantes cuestionaron que la cantidad de agua requerida depende de factores individuales.

Frase 2: Es fundamental comer zanahorias para asegurar una buena visión

Las zanahorias contienen β -caroteno, una molécula que, en el organismo, puede convertirse en vitamina A o retinol. Este componente, a su vez, se transforma en el cromóforo 11-*cis*-retinal, clave en el proceso de visión. Por tal motivo, el déficit de vitamina A se asocia a diversos defectos oculares como xeroftalmía o ceguera nocturna.⁷ Sin embargo, solo es necesaria una pequeña cantidad diaria de vitamina A y un aumento

en la ingesta de zanahorias no tiene un efecto directo sobre la visión. Además, los carotenos se encuentran en muchos productos vegetales.⁸

Un 90% de los profesores participantes estuvieron en alguna medida de acuerdo con la frase. Solamente un 10% se manifestó bastante en desacuerdo y sus argumentos no tenían un sustento bioquímico, excepto la expresión de duda “la zanahoria tiene algo que ayuda a ver mejor”.

Frase 3: Al preparar alimentos fritos debe usarse la menor cantidad posible de aceite en su cocción.

Durante el proceso de fritura ocurren diversos fenómenos fisicoquímicos. En general, si la temperatura es menor a 150°C o se utiliza poca cantidad de aceite se absorberá un exceso de materia grasa, mientras que si es mayor a 200°C se generarán compuestos indeseables.⁹

En este caso, se verifica que el 100% de los profesores están de acuerdo con la falsa creencia de que usar poco aceite es más saludable. Las argumentaciones se refieren a los perjuicios de consumir una dieta alta en grasas pero fallan al desconocer los procesos fisicoquímicos que ocurren en el alimento durante la fritura.

Frase 4: Es conveniente elegir aceites libres de colesterol para consumir.

Ningún alimento proveniente de fuentes vegetales contiene colesterol. Sin embargo, el 75% de los participantes argumentaron sosteniendo la frase incorrecta.

CONCLUSIONES

El relevamiento llevado a cabo en esta investigación acerca de los conocimientos e ideas previas de una población de 20 docentes de escuela media de las áreas de ciencias exactas y naturales en referencia a conceptos de nutrición y alimentación, permitió ver que las argumentaciones responden a estereotipos que suelen encontrarse en los medios de comunicación y son de “sentido común”, pero no se sustentan en conceptos de índole química o bioquímica. El análisis de estas frases con estudiantes de escuela media, permitiría, no solamente discutir en términos de evidencia científica la veracidad o no de algunas creencias populares sino que, además, daría pie a la introducción de conceptos químicos tales como solubilidad, presión de vapor, miscibilidad, reactividad, isomerización e interacción de diferentes sistemas materiales con luz UV-visible, IR y con energía térmica, entre otros.

Referencias bibliográficas

1. Losada, A. V., Leonardelli, E. y Magliola, M. (2015). Influencia sociocultural y los trastornos de la conducta alimentaria en adolescentes. *Revista Electrónica de Psicología Iztacala*, 18 (1): 1-37.
2. McCaughtry, N., Fahlman, M., Martin, J. J. y Shen, B. (2011). Influences of constructivist-oriented nutrition education on urban middle school students' nutrition knowledge, self-efficacy, and behaviors. *American Journal of Health Education*, 42 (5): 276-285.
3. Pozo Tamayo, A. y Cubero Juárez, J. (2017). Propuesta educativa en alimentación y nutrición para la evolución de los conocimientos previos de los estudiantes de Biología de una institución penal española. *Revista de Educación en Biología*, 19 (2): 42-56.



4. Brown, A. W., Ioannidis, J. P., Cope, M. B., Bier, D. M. y Allison, D. B. (2014). Unscientific beliefs about scientific topics in nutrition. *Advances in Nutrition: An International Review Journal*, 5 (5): 563-565.
5. Grandjean, A.C. (2004). *Water Requirements, Impinging Factors, and Recommended Intakes*. Organización Mundial de la Salud. Disponible en: https://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/nutrientschap3.pdf
6. Institute of Medicine (U.S.). *Panel on Dietary Reference Intakes for Water, Potassium, Sodium, Chloride, and Sulfate*. (2004). The National Academies Press. Disponible en: https://www.nal.usda.gov/sites/default/files/fnic_uploads/water_full_report.pdf
7. OMS. (2011). Directriz: Administración de suplementos de vitamina A a lactantes y niños 6–59 meses de edad. Ginebra, Organización Mundial de la Salud. Disponible en: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44721/9789243501765_spa.pdf;jsessionid=6995F0217B399FC8B0AB09992A7A71EB?sequence=1
8. Holden, J.M. et al. (1999). Carotenoid Content of U.S. Foods: An Update of the Database. *Journal of Food Composition and Analysis*, 12: 169-196.
9. Montes, N. et al. (2016). Absorción de aceite en alimentos fritos. *Revista chilena de nutrición*, 43 (1): 87-91.

Sección 12

ENFOQUE SUSTENTABLE PARA CURSO INICIAL DE QUÍMICA GENERAL

Flamini, L., Pellegrini, J., Maltese, A.

Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Avellaneda, UTN. Ramón Franco 5050 (1874). Villa Domínico, Buenos Aires. Argentina.

E-mail: liflamini@gmail.com

Introducción

En los últimos años se han desarrollado diversas medidas preventivas para reducir el fenómeno de deterioro progresivo del medio ambiente, dirigidas fundamentalmente al sector productivo.

En los laboratorios universitarios de Química, tanto donde se realizan actividades experimentales de enseñanza como en los que se desarrollan actividades de investigación, se manipulan gran cantidad de sustancias y se generan residuos, que pueden resultar peligrosos para la salud y el medio ambiente. Aunque el volumen de los mismos es pequeño con relación al proveniente del sector industrial, no deberían permanecer ajenos a su consideración (Osicka et al, 2004)

Algunos autores sostienen que el ámbito educativo no puede quedar excluido de estas directrices, dado que la educación juega un importante rol no sólo en la construcción del conocimiento sino también en la formación de valores, promover actitudes y formas de proceder a través del ejercicio de la propia práctica profesional (Osorio y Di Salvo, 2008) En la búsqueda de estrategias tendientes a minimizar los efectos de la emisión de productos al medio ambiente, surgen los conceptos de Química Sustentable y Trabajo en Microescala. Consideramos que estas iniciativas pueden implementarse en los laboratorios universitarios no solo para su beneficio en términos de reducir costos económicos asociados al consumo de reactivos o a la gestión de desechos, entre otros, sino también porque sus conceptos revisten gran interés en la formación de los futuros profesionales.

Considerando que la formación inicial de los estudiantes de Ingeniería Química es especialmente un ámbito propicio para la incorporación de hábitos de trabajo y de concientización de responsabilidad cívica y medioambiental (Cornejo et al, 2014) se elaboró un proyecto tendiente a introducir mejoras en los trabajos prácticos de laboratorio (TPL) de la cátedra de Complemento de Química General bajo el enfoque de Química Sustentable (Warner y Anastas, 2002, citado en Meléndez y Camacho, 2008), involucrando diferentes tópicos: reducción en la producción de residuos, reducción de reactivos y energía, reemplazo de reactivos que revistan algún tipo de toxicidad, entre otros. A su vez, se tuvo en cuenta para la reformulación de los TPL la aplicación de las buenas prácticas conocidas como “las cuatro R de la sustentabilidad” (Climent, 2009)

Por otra parte, dado que las actividades llevadas a cabo en un laboratorio universitario de enseñanza deben realizarse bajo medidas de seguridad, tanto durante como finalizado el TPL, se introduce al estudiante en el conocimiento de las propiedades de las sustancias con que se trabaja y los riesgos de su manipulación, como así también, el control, tratamiento y normativa para eliminación de los residuos generados durante las mismas.

Desarrollo

La propuesta se apoya fundamentalmente en dos ejes:

1. Seguridad y prevención de accidentes. Análisis de riesgos en manipulación e impacto en el medio ambiente.

2. Minimización de generación de residuos y adecuada gestión de los mismos

En relación al primer tópico, se destinan las clases de la materia para introducir al estudiante en nociones de seguridad en el laboratorio, elementos de seguridad y protección personal, mantenimiento y limpieza del laboratorio, disposición de desechos, peligrosidad de sustancias, lectura de etiquetas y de fichas de seguridad, entre otros.

A lo largo del año, se implementan actividades pre-laboratorio en las que se discute qué Buenas Prácticas de Laboratorio se tendrán que atender para el desarrollo del mismo, analizándose cuestiones como: “que ocurriría si...” y “que destino se daría a los residuos de la práctica”. La respuesta a estas preguntas requiere el conocimiento de los procedimientos que se van a realizar y los riesgos en la manipulación de las sustancias químicas que van a utilizar o que se van a generar, para lo cual realizan la consulta de las hojas de seguridad.

El segundo tópico es abordado desde el enfoque de sustentabilidad, guiados en la mayor parte de las ocasiones por el criterio de las 4R -reducir, reusar, reciclar y rediseñar- (Climent, 2009) asumiendo diferentes acciones, tales como:

Reducción de cantidades de reactivo a utilizar, que en algunos casos pueden coincidir con lo que la IUPAC denomina microescala. Cuando no es posible, se tiende a emplear la menor cantidad de material.

Reutilización de residuos generados en un TPL como reactivos en otro.

Reciclado de residuos con el fin de dar una nueva utilidad.

Rediseño de los TPL: son sometidos a revisión y ajustes de modo de lograr adaptarlos a los propósitos enumerados anteriormente.

Conclusiones

Se advierte con satisfacción que, gradualmente, se alcanzaron los objetivos planteados: el respeto de las normas de seguridad que se deben atender en las actividades desarrolladas y la concientización de alumnos sobre el destino que debería darse a los residuos químicos generados.

Creemos en la importancia de la adquisición de hábitos de trabajo que atiendan a normas de seguridad y prevención de accidentes así como también de la consolidación de actitudes que los estudiantes asumirán en el futuro respecto a manipulación de desechos y sus efectos sobre la salud y el medio ambiente, lo cual nos impulsa a continuar realizando ajustes a los fines de optimizar la propuesta.

Referencias

Climent, T. “Química para un mundo sostenible: ¿Qué hacer desde los laboratorios?” Educación química 4. 21-28. (2009)

<https://publicacions.iec.cat/repository/pdf/00000087/00000044.pdf>

Cornejo, O., Martínez Mira, I., Vilaplana Ortego, A., Sepúlveda, A., Molina, J. “Química Verde: trabajo de laboratorio en la Microescala”. XII Jornadas de Redes de Docencia Universitaria. Universidad de Alicante. España. 3 y 4 de julio de 2014.

<https://web.ua.es/va/ice/jornadas-redes-2014/documentos/comunicacions-posters/tema-2/393227.pdf>.

Meléndez, C. y Camacho, A. “Química Verde. La Química del nuevo milenio”. Synthesis 45. 1-5. (2008)

http://www.uach.mx/extension_y_difusion/synthesis/2008/10/21/quimica.pdf

Osicka, R. Benitez, M. y Gimenez, M. “Gestión y manejo de residuos químicos en el laboratorio: una manera de prevenir la contaminación del medio ambiente”. Comunicaciones Científicas y Tecnológicas 2004. Universidad Nacional del Nordeste. 1-3. (2004)

<http://www.unne.edu.ar/unnevieja/Web/cyt/com2004/8-Exactas/E-071.pdf>

Osorio R. y Di Salvo A. “Química verde: Un nuevo enfoque para las actividades experimentales de química”. Universidad del Zulia. Multiciencias 8. 11-17. (2008)

<http://www.redalyc.org/html/904/90411691002/>

**LEARNING BY DOING EN EL MUNDO DIGITAL APLICADO A LA BIOQUÍMICA Y
BIOQUÍMICA CLÍNICA EN MEDICINA.**

Sara Paradells Navarro

Isabel Aleixandre Górriz, Gonzalo Olalla-La Torre Peregrin, Jose García Martí, Lidia Ibáñez Torres, Rosa López Pedrajas, Isabel Almodóvar Fernández, Eugenia Moreno Collado, Borja Muriach Saurí.

Departamento de Ciencias Biomédicas de la Universidad CEU Cardenal Herrera. C/
Grecia 31 (Ciudad del Transporte II) 12006 Castellón – España.
sara.paradells@uchceu.es

INTRODUCCIÓN

El modelo de aprendizaje 70:20:10 esta basado en las investigaciones llevadas a cabo por McCall, Lombardo y Eichinger. Las conclusiones de dicho estudio, a partir de una muestra significativa de altos ejecutivos, señalan que, el 70% del conocimiento que había tenido impacto en su “saber” y “saber hacer” actual había sido adquirido de la experiencia y práctica en el puesto de trabajo (learning by doing). El resto provenía, en un 20%, de lo aprendido mediante intervención de otros (conversaciones y feedback con otras personas) y sólo un 10% por formación tradicional o institucionalizada. Por lo tanto, será crucial que, en cualquier proyecto docente actual se incluya el aprendizaje mediante experiencia directa.

Con frecuencia, las asignaturas relacionadas con la química analítica en los Grados de Salud no suelen tener una buena acogida por parte del alumnado. Se genera un clima de escasa motivación que lleva a considerar, de manera errónea, lo prescindible de sus contenidos de cara a su futuro profesional. Por todo ello, como docentes responsables en las asignaturas de Bioquímica y Bioquímica clínica, en el Grado de Medicina de la Universidad CEU Cardenal Herrera, Castellón de la Plana (España), hemos desarrollado el presente proyecto de innovación docente.

OBJETIVOS

El objetivo general del proyecto ha consistido en la evaluación de una experiencia de aprendizaje directo entre iguales mediante la realización de minivideos, por parte del alumnado, sobre contenidos que permitan relacionar las asignaturas de Bioquímica y Bioquímica clínica.

MATERIAL Y MÉTODOS

En este proyecto han participado 90 alumnos de 1º curso en el Grado de Medicina. Los alumnos fueron distribuidos en 16 grupos. A cada grupo se le asignó, de manera aleatoria, dos temas que permitieran relacionar los contenidos impartidos en la asignatura de Bioquímica (1º semestre) y Bioquímica clínica (2º semestre).

Los alumnos se hicieron responsables de la elaboración de materiales didácticos en formato minivideo y pusieron en práctica una dinámica de aprendizaje entre iguales, evaluando, ellos mismos, el trabajo del resto con anterioridad y posterioridad a la proyección de los mismos.



Finalmente, todos los alumnos cumplimentaron una encuesta de satisfacción con el objetivo de valorar diferentes aspectos relacionados con la actividad y poder evaluar su utilidad.

RESULTADOS

Tres fueron las dimensiones evaluadas: valoración de la actividad durante su desarrollo, autoevaluación de los conocimientos adquiridos durante la actividad y valoración de los alumnos ante el aprendizaje entre iguales.

Respecto a la valoración de la actividad durante su realización, los alumnos valoraron, positivamente, el haber tenido la posibilidad de trabajar en equipo. Ello les permitió comprobar y valorar la importancia de crear un ambiente idóneo para tener éxito en la tarea asignada. En relación a lo anterior, los profesores pudieron comprobar dicho ambiente de compañerismo durante las tres sesiones, previas a la proyección, organizadas para hacer el seguimiento del trabajo de los grupos y asesoramiento en los contenidos. Por otro lado, una de las condiciones exigidas y evaluable, fue el empleo de nuevas herramientas digitales que fomentaran la creatividad e innovación. La autoevaluación de los conocimientos adquiridos mediante la actividad, tenía como objetivo, por un lado, estimular la adquisición de conocimientos del funcionamiento del cuerpo humano a nivel molecular, intentando hacer comprender, al futuro médico, que la bioquímica es una disciplina esencial que sustenta y da razón a la fisiología y asignaturas clínicas. Por otro lado, la actividad les permitió entender la relación entre la bioquímica general y la bioquímica clínica. Los cuestionarios pusieron de manifiesto una mejora, en el porcentaje de aciertos, tras la visualización de los minivideos. Finalmente, la valoración de los alumnos ante el aprendizaje entre iguales fue, claramente, positivo al afirmar que fue muy estimulante el poder tener autonomía en la adquisición de conocimientos, los cuales, habitualmente, son responsabilidad del personal docente y tener la posibilidad de evaluar, ellos mismos, los resultados de una asignatura.

CONCLUSIONES

La implementación de metodologías de innovación docente en asignaturas, como la Bioquímica y Bioquímica Clínica, con un histórico muy teórico y denso en el que el profesor tiene, claramente, el rol principal, ha mejorado la motivación de los alumnos frente a las mismas.

La realización de la actividad, en sus diferentes etapas, ha permitido al estudiante mejorar sus competencias en diferente facetas: trabajo en equipo, trabajo de síntesis, adquisición de conocimientos, mejora de la expresión oral y creatividad.

Visualización experimental de conformaciones mediante espectroscopía de RMN

Leticia Lafuente, Cintia C. Santiago, Omar E. Guaymás, Agustín Ponzinibbio

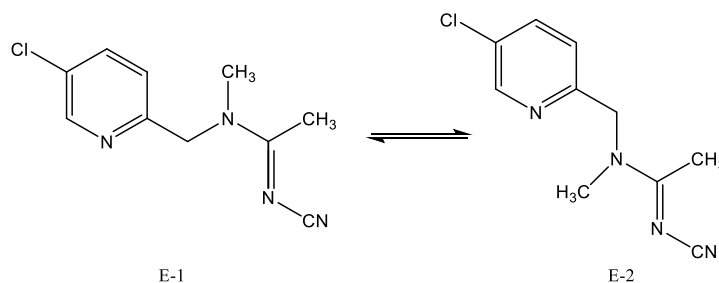
CEDECOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. 47 y 115, 1900, La Plata, Argentina. leti.lafuente@gmail.com

Introducción

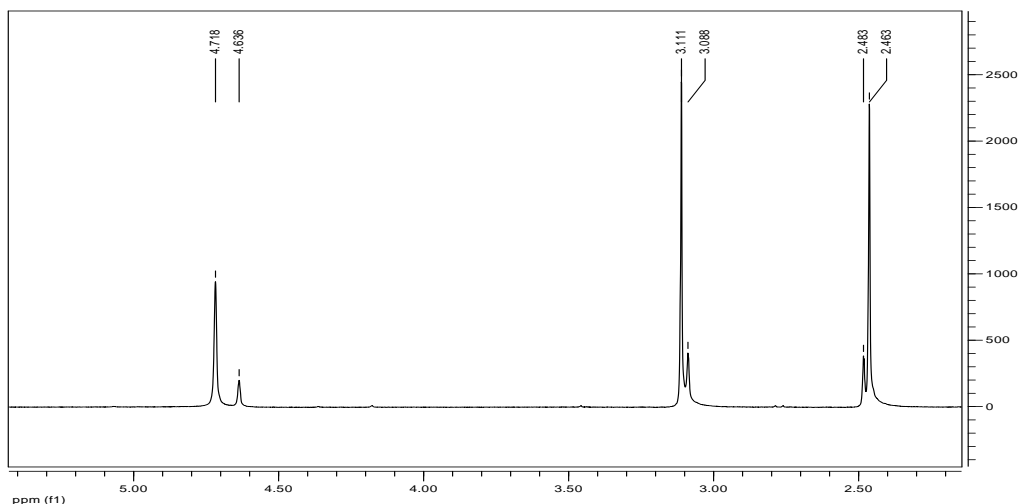
Los aspectos estructurales relacionados con las posibles conformaciones que puede adoptar una molécula son un área de estudio de los cursos universitarios de química orgánica. Es sabido que las conformaciones moleculares cumplen un rol fundamental en la reactividad, punto de fusión y las interacciones bioquímicas. Las interacciones droga-receptor dependen de las diferentes conformaciones que pueda adoptar la sustancia activa.¹ Existen muy pocos ejemplos en donde se pueda visualizar de manera sencilla y clara experimentalmente diferentes conformaciones. En este trabajo presentamos un estudio mediante espectroscopía de RMN de una molécula bioactiva que presenta, a temperatura ambiente, dos conformaciones bien definidas e identificables. El acetamiprid (E)-N1-(6-cloro-3-piridinil)-metil)-N2-ciano-N'-metilacetamidina es un insecticida sistémico perteneciente a la familia de los neonicotinoides que actúa sobre el sistema nervioso de los insectos.² Mediante la realización y análisis de los espectros el alumno podrá obtener información clara sobre conformaciones y estructuras.

Resultados

Existen dos formas isoméricas del acetamiprid, las configuraciones E y Z del grupo cianoimino. Distintos autores sugieren que la configuración E es la más activa. Estudios estructurales realizados al E-acetamiprid revelan la existencia de dos conformeros en equilibrio detectables mediante RMN a temperatura ambiente tal como se muestra en la figura a continuación.^{3,4,5}



Estas dos conformaciones que llamaremos E1 y E2 se identifican claramente en los espectros ^1H de RMN. Realizamos un completo análisis de los espectros con el fin de que el alumno logre identificar y visualizar ambas conformaciones. En el espectro de RMN ^1H en deuteriocloroformo se ven claramente desdobladas las señales de los protones involucrados, los dos metilos y el metileno.



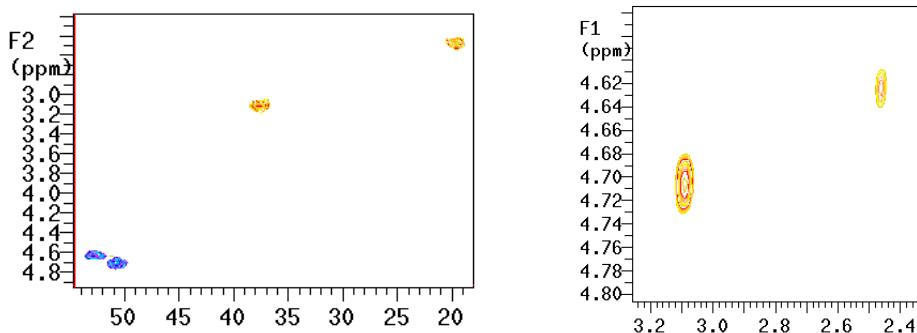
En el presente trabajo se comprobó que las conformaciones E1 y E2 se visualizan claramente en diferentes solventes, sean estos polares, poco polares, próticos o apróticos. De esta manera se logra dinamizar la interpretación de espectros por parte del alumno incorporando los conceptos de variación espectral de acuerdo a la estructura presente. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla a continuación. En ella podemos observar que en todos los solventes deuterados seleccionados el neonicotenoide en estudio presenta dos conformaciones en solución detectables por RMN. Cambios significativos se observan en los valores de los desplazamientos químicos de las señales que se muestran en la tabla. Los protones correspondientes a los dos conformeros del grupo N(CH₂) son los que se encuentran más separados entre sí.

Solvente	$\delta(\text{ppm})-\text{C}(\text{CH}_3)$		$\delta(\text{ppm})-\text{N}(\text{CH}_3)$		$\delta(\text{ppm})-\text{N}(\text{CH}_2)$		% E ₁
	δ_{E1}	δ_{E2}	δ_{E1}	δ_{E2}	δ_{E1}	δ_{E2}	
CDCl ₃	2,48	2,46	3,11	3,09	4,72	4,63	82
DMSO-d ₆	2,42	2,44	3,13	2,96	4,72	4,76	72
Acetona-d ₆	2,49	2,52	3,26	3,05	4,81	4,88	74
D ₂ O	2,33	2,34	3,07	2,91	*	*	74
CD ₃ CN	2,39	2,41	3,07	2,98	4,69	4,65	76

Se realizaron también estudios conformacionales utilizando espectroscopía de RMN bidimensional. Se midieron los espectros g-HSQC y NOESY de las soluciones de E-acetamiprid para que el alumno logre una comprensión cabal de las múltiples posibilidades de análisis estructural que presenta la RMN. En el espectro g-HSQC, presente en la figura que acompaña este texto, se visualizan claramente las señales correspondientes a los dos

confórmeros para los protones y carbonos del $N(CH_2)$, mientras que los dos metilos no pueden diferenciarse mediante este espectro.

Por último, es posible asignar las señales desdobladas a las conformaciones propuestas mediante el análisis del efecto nuclear Overhauser (NOE) de los protones involucrados, los dos metilos y el metileno. En cuanto a las interacciones espaciales estudiadas mediante el espectro NOESY es interesante analizar la cercanía de los protones metilénicos con los metilos. En la conformación denominada E1 la señal del $N(CH_2)$ se encuentra más cercana al metilo $N(CH_3)$ mientras que en la E2 el $N(CH_2)$ es más próximo al $C(CH_3)$ confirmando las estructuras propuestas.



Mediante la discusión e interpretación de estos datos se logra una ejercitación muy completa en cuanto al análisis estructural incluyendo temas como conformaciones, integrales, cambios de solvente, desplazamientos químicos, etc... El presente trabajo ha sido presentado en clase y desarrollado de manera parcial y preliminar. Se realizó con un grupo de alumnos de la Licenciatura en Química durante la cursada de la asignatura Determinación de Estructuras por Métodos Espectroscópicos. La respuesta tanto de docentes como de alumnos fue muy positiva y actualmente estamos desarrollando la correspondiente guía de trabajos prácticos. Esta incluye la información técnica de los experimentos a realizar, guía de análisis de los espectros obtenidos y listado de preguntas para la discusión de los temas tratados.

Conclusiones

Mediante el desarrollo y análisis de espectros de RMN se pueden abordar en clase todos los temas propios de la identificación estructural de las moléculas. Empleando el ejemplo propuesto incluso se pueden apreciar conformaciones que son identificables a temperatura ambiente. Estas se pueden cuantificar mediante la integración de las señales correspondientes y asignar las estructuras E1 y E2 a los confórmeros propuestos mediante el análisis de los espectros NOESY.

Referencias

1. A. Nakayama, M. Sukikawa, Y. Yoshiyuki. *Pestic. Sc.*, 1997 51, 157-164.
2. K. Matsuda, S. D. Buckingham, D. Kleier, J. J. Rauh, M. Grauso, D. B. Sattelle. *Trends in Pharmacological Sciences*, 2001, 22, 573-580.
3. V. Guzsnány, J. Csanádi y F. Gáal, *Acta Chim. Slov.*, 2006,53,52-57.



4. R. J. Lewis, P. Camilleri, A. J. Kirby, C. A. Marby, A. A. Slawin y D. J. Williams. *J. Chem. Soc. Perkin Trans* 1991,2, 1625-1631

5. D. Chopra, T. P. Mohan, K. S. Rao, Tn. N. GHuru Row, *Acta Cryst.*, 2004, E60, 2347-2375

¿CÓMO SE PRESENTA LA FOSFORILACIÓN OXIDATIVA EN LIBROS DE TEXTO? ANÁLISIS DESDE LA HISTORIA DEL CONCEPTO.

Natalia Ospina Quintero y **Lydia Galagovsky**

CeFIEC-Instituto de Investigaciones Centro de Formación e Investigación en Enseñanza de las Ciencias, FCEyN-Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA-Universidad de Buenos Aires. CeFIEC, 2o Piso, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, Avenida Intendente Güiraldes 2160, (C1428EGA) Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

lydia.galagovsky@gmail.com
nataliaospinaquintero@gmail.com

12) Educación en Química

Introducción

La pregunta sobre cómo es el mecanismo con el que los organismos aeróbicos oxidan sustratos energéticos fue crucial en la historia de la Bioquímica. Su contestación, al igual que la de grandes cuestionamientos de la ciencia, requirió varios años de investigación, pero, sobre todo, requirió un rompimiento de paradigma al interior de la comunidad especializada. Tal rompimiento hace que la reflexión didáctica y epistemológica de este episodio cobre importancia.

Fue el bioquímico inglés Peter Mitchell, quien en 1961 dio una conferencia sobre el mecanismo de formación de ATP (fosforilación oxidativa) en la que presentó una hipótesis muy diferente a la que se asumía en la comunidad científica, señalando que “*habría que probar experimentalmente*”. Pasaron más de dos décadas antes que sus postulados fueran tomados en cuenta. En el presente trabajo se explica la postura conceptual predominante de la época y se desarrolla la propuesta de P. Mitchell, quien finalmente recibió el Premio Nobel de Química en 1978 por “*su contribución al entendimiento de la transferencia de energía biológica a través de la formulación de la Teoría Quimiosmótica*”¹, también se provee un ejemplo de cómo están presentados estos contenidos en materiales de estudio.

En busca de intermediario(s) altamente energético(s)

Durante algún tiempo (1940-1960, aproximadamente), de conformidad con la llamada *visión ortodoxa*, se creía al interior de la comunidad de bioquímicos que la fosforilación oxidativa, tendría que darse por el aprovechamiento de la energía química de alguna(s) molécula(s) asociada a la Cadena de Transporte de Electrones, (mecanismo que había sido propuesto por D. Keilin en la década de 1920). La posible existencia de molécula(s) que por su alta energía permitieran su acoplamiento con la síntesis de ATP, abrió un campo de investigación hacia su “*búsqueda intencionada*”. Sin embargo, nunca se llegó a identificar, o a aislar un intermediario. Peter Mitchell (1978), ejemplificaba de manera genérica el planteamiento de las investigaciones que adherían al paradigma de la *visión ortodoxa* (Figura 1), nótese que el símbolo (~) denota los enlaces de alta energía de esas posibles moléculas intermediarias.

¹<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1978/mitchell/facts/>

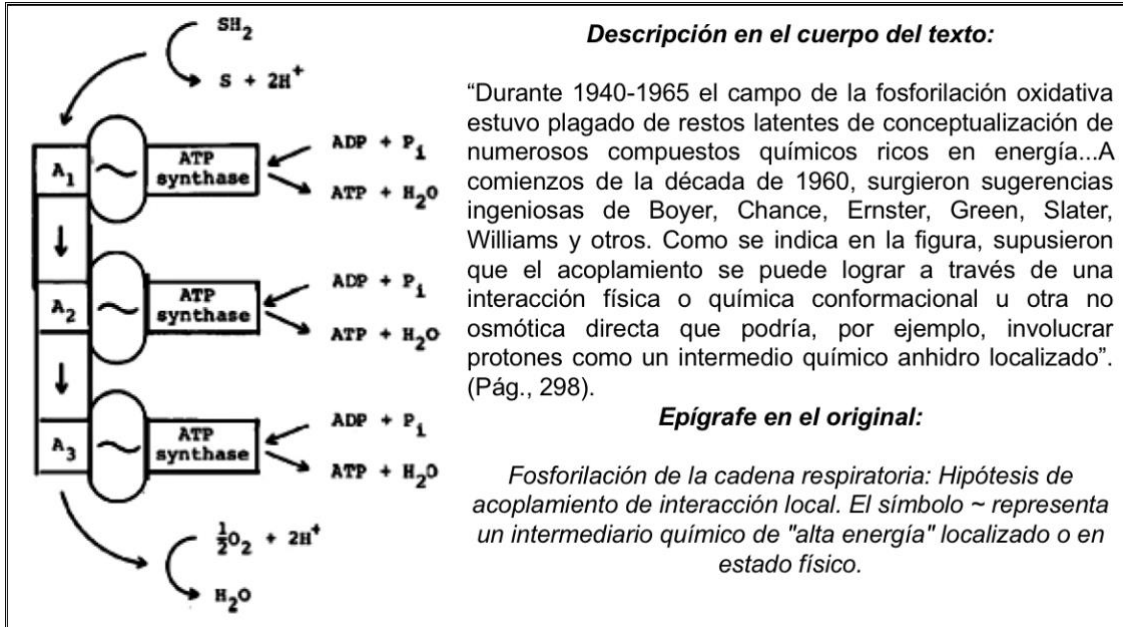


Figura 1. Explicación general de la Fosforilación Oxidativa, según *visión ortodoxa*, nótese que el símbolo. (Mitchell, 1978, pág. 299).

P. Mitchell y su desafío a la *explicación ortodoxa*

Los cuatro postulados originales de la hipótesis de Mitchell aún hoy explican a *nivel fisiológico* el último eslabón de la síntesis de ATP. Este autor utilizó la representación gráfica que se muestra en la Figura 2. (Mitchell, 1978²).

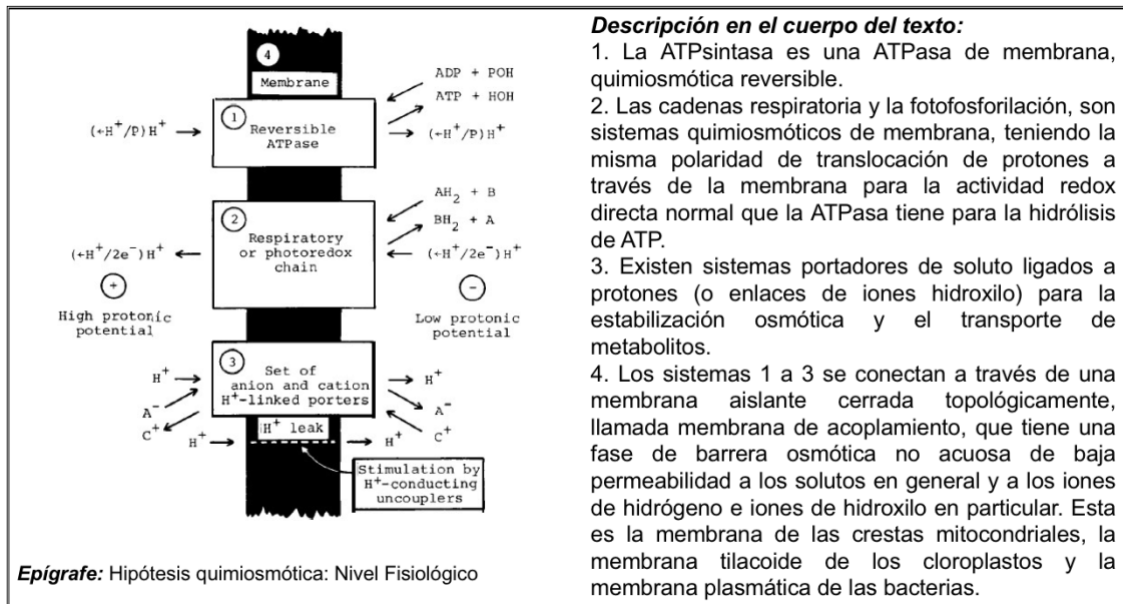


Figura 2. Representación gráfica y breve explicación de los cuatro postulados originales que fundamentan la hipótesis quimiosmótica de Mitchell (Mitchell, 1978, pág. 300).

En la tabla número 1., se da explicación ampliada de los postulados de Mitchell.

Este esquema, representa la *membrana interna* de la mitocondria, la parte izquierda de la membrana, (*Alto potencial protónico*) corresponde al espacio intermembrana; y la parte derecha (*bajo potencial protónico*), a la matriz mitocondrial.

Los postulados y su representación gráfica se evidencia que la idea original de Mitchell explicaba la relación entre cuatro sistemas –numerados en figura 2- con propiedades específicas:

1. Enzima ATPsintasa con carácter reversible -con la propiedad de generar e hidrolizar ATP- y con fuerza impulsora para generar ATP por *proticidad* (es decir, gradiente de protones desde el sector intermembrana hacia la matriz).
2. Cadena de transporte de electrones (CTE) que no utiliza acoplamiento mediante intermediarios de “alta energía” para síntesis de ATP, sino un mecanismo que denominó “*fuerza protón motriz*”. La hipótesis de Mitchell proponía que la energía libre generada en la CTE moviliza una bomba de protones desde el espacio intermembrana hacia la matriz de la mitocondria. Esta diferencia de potencial es la que se acoplaría con la ATPasa para la síntesis de ATP.
3. Portadores de iones, que serían sistemas que regulan la composición química a ambos lados del circuito.
4. Todos estos sistemas se encuentran asociados a la membrana mitocondrial interna, que contiene, además, proteínas de transporte para metabolitos esenciales como el ATP y el ADP, y para protones y el ion fosfato.

Tabla 1. Explicación pormenorizada de los componentes presentados en la Figura 2.

Evidencias posteriores a la formulación de los postulados de Mitchell consolidaron la hipótesis quimiósmotica de manera tal que hoy se habla de *teoría quimiósmotica*. Particularmente, resultaron muy reveladores experimentos con tilacoides³:

En primer lugar, Racker y Stoeckenius (1974) confirmaron el proceso de fotofosforilación en liposomas a los que se había insertado la bacteriorrodopsina activada por la luz, protones de bombeo de *Halobacterium halobium* y la enzima ATPsintasa, hasta ese momento, no había un precedente evolutivo para el emparejamiento de estos componentes; por lo que se concluyó que la fuerza protón-motora generada por la rodopsina iluminada, activó la ATPsintasa, generando ATP.

En segundo lugar, Jagendorf (2002, pág. 237⁴) confirmó que el gradiente de protones dirige la síntesis de ATP cuando estudió el efecto de cambiar las condiciones de pH 4 a 8 a tilacoides aislados en un entorno sin entrada de luz, en presencia de ADP y Pi.

¿Cómo es descripta y representada la teoría quimiosmótica actualmente?

La Figura 3 es un dibujo como representación artística modelizada, extraída de un cuadernillo (Michelli, Miglianelli y Steven, 2001) para *Biología e Introducción a la Biología Celular* del Ciclo Básico Común de la Universidad de Buenos Aires.

³ En la membrana de los tilacoides se produce un proceso de transporte de electrones inducido por la energía lumínica, generando una fuerza protón-motriz que produce ATP, mecanismo conocido como fotofosforilación

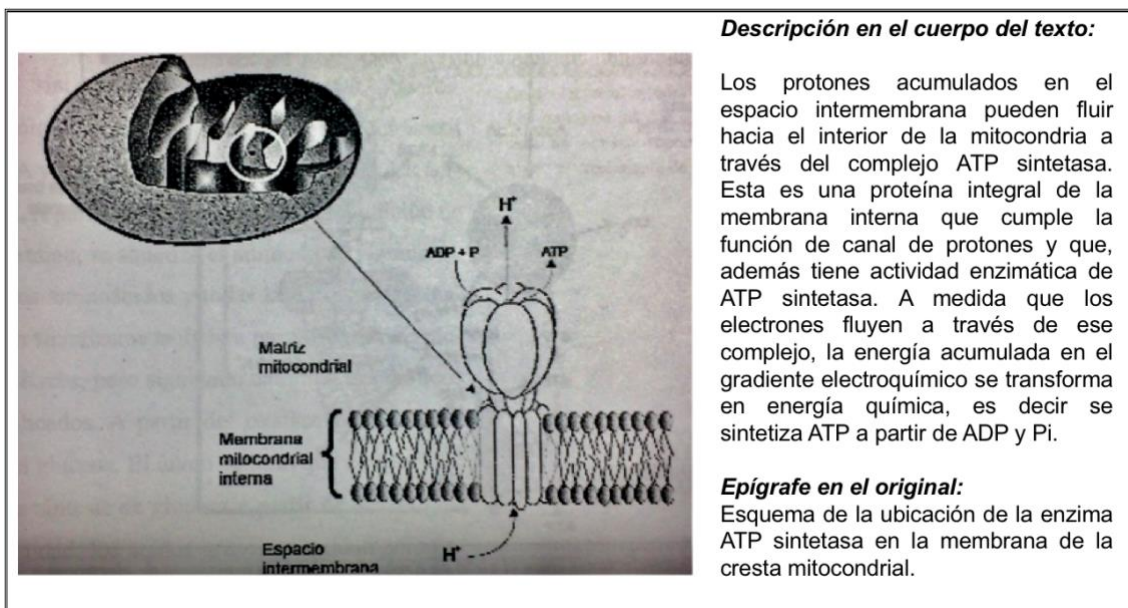


Figura 3. Dibujo como representación artística modelizada de mitocondria, mostrando ubicación de la ATPsintetasa (Michelli, Miglianelli y Steven, 200, pág. 55).

Este dibujo, que pretende mostrar la ubicación de la ATP sintetasa en la membrana interna mitocondrial, presenta características que pueden llegar a generar malas interpretaciones en un lector novato. En primer lugar, mezcla diferentes tipos de representación y escalas, en segundo lugar no se identifica el gradiente de protones mencionado en el cuerpo del texto, ya que únicamente se muestra un protón a cada lado de la representación de membrana.

Conclusiones: Reflexiones epistemológicas y didácticas

La revisión y los análisis presentados nos permiten hacer dos importantes reflexiones:

Desde el punto de vista epistemológico, debe reconocerse que P. Mitchell realizó una hipótesis desde un pensamiento de tipo abductivo (Galagovsky, 2008) y no estrictamente hipotético–deductivo, como se caracteriza generalmente al “pensamiento científico” (Pozo y Carretero, 1983). Esta situación permite generar preguntas metateóricas respecto de la naturaleza de la ciencia tales como: ¿Es la ciencia una acumulación lineal de conceptos? ¿Los científicos “descubren” las explicaciones de los fenómenos? ¿Es la historia de la ciencia un conjunto secuencial de historias exitosas?

Desde el punto de vista didáctico, este trabajo predice posibles dificultades de estudiantes novatos para procesar complejas explicaciones modelizadas que atraviesan diferentes niveles de organización de la materia. Queda aún lograr evidencias reales sobre cómo estas explicaciones reduccionistas podrían ser fuentes de tergiversaciones o malas interpretaciones en estudiantes novatos.

Se propone que para un tema central como los postulados de Mitchell debería revisarse su enseñanza, desde un relato histórico que revele reflexiones epistemológicas y cuidando expresiones y representaciones (Galagovsky, Di Giacomo y Castelo, V, 2009) para su mejor comprensión.



Referencias

Galagovsky, L. (2008). ¿Se puede hacer ciencia en la escuela? En Galagovsky, L. (coordinadora), *¿Qué tienen de naturales las ciencias naturales?* (pp. 85-100). Buenos Aires, Argentina: Biblos.

Galagovsky, L., Di Giacomo, M. A., & Castelo, V. (2009). Modelos vs. dibujos: el caso de la enseñanza de las fuerzas intermoleculares. *Revista electrónica de Enseñanza de las Ciencias*, 8(1), 1-22.

Jagendorf, A. T. (2002). Photophosphorylation and the chemiosmotic perspective. *Photosynthesis research*, 73(1-3), 233-241.

Mitchell, P. (1978). David Keilin's respiratory chain concept and its chemiosmotic consequences. *Nobel Lectures. Chemistry*, 295-330.

Pozo, J. I., & Carretero, M. (1983). El adolescente como historiador. *Infancia y aprendizaje*, 6(23), 75-90.

Racker, E., & StoECKENIUS, W. (1974). Reconstitution of purple membrane vesicles catalyzing light-driven proton uptake and adenosine triphosphate formation. *Journal of Biological Chemistry*, 249(2), 662-663.



LOS RECURSOS TECNOLÓGICOS Y LA ENSEÑANZA DE DISOLUCIONES. UNA EXPERIENCIA EN LA ESCUELA SECUNDARIA

Nora Raquel Nappa, Susana Beatriz Pandiella, Leticia Beatriz Diaz

Instituto de Investigaciones en Educación en las Ciencias Experimentales (I.I.E.C.E) -
Facultad de Filosofía, Humanidades y Artes – Universidad Nacional de San Juan

Av. Ignacio de la Roza 230 (O), Capital, San Juan noranappa@yahoo.com.ar

Resumen

En este trabajo se presenta la propuesta de una actividad áulica cuyo objetivo es que los estudiantes comprendan los fenómenos de disolución, saturación y equilibrio dinámico en la saturación, complementando su enseñanza con un recurso tecnológico. Para ello se utilizó una simulación que contiene una actividad lúdica para el tratamiento de los temas de Química. La propuesta se llevó a cabo en un curso de quinto año del Nivel Secundario, modalidad Ciencias Naturales, de una escuela de la provincia de San Juan. En ella participaron 13 alumnos cuyas edades oscilan entre 16 y 18 años.

En esta actividad didáctica se plantea una estrategia de aprendizaje con elementos recreativos y entretenidos en una simulación digital del portal PhET de la Universidad de Colorado, denominado *Sales y solubilidad*. El recurso digital permite el tratamiento de temas de Química tales como la naturaleza corpuscular de la materia, la solubilidad de las sales, la formación de disoluciones, el equilibrio químico, el fenómeno de saturación, conceptos imposible de abordar visualmente si no es de manera analógica. La propuesta apela a la perspectiva lúdica ya que ésta activa la parte frontal del cerebro la cual estimula el pensamiento abstracto, la resolución de problemas, la búsqueda de estrategias, y permite enfrentar confortablemente la incertidumbre y tomar riesgos que, fuera del juego, no se tomarían (Kang, 2015).

La enseñanza de la Química generalmente se produce en forma descontextualizada de la realidad social y del entorno cultural del estudiante, mostrando una ciencia dogmática, con conceptos acabados y verdaderos. Enseñada la Química de esta manera, se puede tornar aburrida, abrumadora y pesada y alejamos así a nuestros estudiantes de toda motivación por aprenderla y del interés por conocer sus avances y aplicaciones.

Teniendo en cuenta lo precedente, en una primera instancia de la propuesta, se realizan preguntas sobre aspectos de la vida cotidiana en los que están involucradas las disoluciones, mostrando a los estudiantes que los conceptos químicos forman parte de la vida diaria al estar presentes en nuestro organismo, en los alimentos, en una gran diversidad de materiales, en los medicamentos, entre otros. Esta situación de aprendizaje genera cierta motivación del estudiante y movilidad de los conceptos.

En una segunda instancia se utiliza el recurso digital que contiene representaciones de nivel submicroscópico (Johnstone, 1982), donde las partículas de sal están simbolizadas por un par de esferas de distinto color y tamaño, con la correspondiente estructura cristalina, según la sal de que se trate, y se analizan los fenómenos de solución, saturación y equilibrio dinámico que se produce al agregar distintas sales a un recipiente con agua. El uso de la simulación facilita el modelaje del fenómeno que generan los alumnos y ayudan a la comprensión y al aprendizaje. A la vez, se promueve el acceso y utilización de las TIC, acercando aspectos de la alfabetización digital básica, que promueve el trabajo colaborativo (Sagol, 2012).



Considerando que el aprendizaje que logren los estudiantes surge de la construcción y reorganización de sus estructuras cognitivas, las representaciones de nivel submicroscópico se convierten en un aliado para transformar esa información según sus estructuras mentales, realizar la construcción de nuevos conceptos y enriquecer las estructuras cognitivas de los alumnos.

Con la utilización del recurso tecnológico los estudiantes deben responder las preguntas contenidas en un protocolo de trabajo realizado a los fines perseguidos. El protocolo consta de once preguntas referidas a los temas relacionados con las disoluciones, planteados anteriormente.

Para finalizar se trabaja con la resolución de un problema contextualizado. Éste es un tipo de problema que está relacionado con la realidad familiar del alumno y promueve el desarrollo de las capacidades inherentes a la resolución de problemas, para lo cual es necesario que los estudiantes tengan el conocimiento conceptual de los contenidos involucrados, como así también el conocimiento de estrategias para la resolución de problemas. El problema en cuestión está destinado a que los estudiantes diferencien los componentes de diferentes disoluciones que pueden presentarse en el ámbito de una situación cotidiana como es un almuerzo de todos los días.

Resultados

Los resultados de la experiencia muestran que, en la resolución del protocolo, un alto número de estudiantes (11/13) trabaja con la simulación desde el punto de vista macroscópico y no pueden verbalizar los fenómenos usando la terminología científica específica; por ejemplo, mencionan que las partículas de sal “se dividen al ponerse en contacto con el agua”, “se separan”, o que “las partículas comienzan a distribuirse y a moverse”, o para referirse a la precipitación del soluto indican que “la sal queda abajo”. Por otra parte siete alumnos contestan con mayor precisión científica, utilizando términos tales como “se disuelven”, “las partículas están en movimiento”. Con respecto al fenómeno de saturación, los alumnos lo explican con frases tales como “cuando supera la cantidad que puede disolver”, “no se disuelve más”, “se identifica algo heterogéneo”, “cuando queda sal en la parte de abajo”.

Los ejercicios de cálculo de concentración lo realizan (9/13) estudiantes, algunos de ellos lo hacen en forma incompleta.

Respecto a las respuestas del problema contextualizado se pudo observar que nueve estudiantes identificaron sin mayor inconveniente la totalidad de los sistemas presentados; dos se equivocaron en un ejemplo y un tercer alumno erró en tres casos. Consideramos que el buen desempeño en la resolución del problema contextualizado tiene relación con que la simulación aborda esos temas, en especial el fenómeno de disolución.

En cuanto a la actividad de determinación del soluto y el solvente, tuvo menor cantidad de respuestas correctas, a pesar de ser conceptos básicos; probablemente esto se deba a que los mismos no se contemplan en la simulación utilizada.

En síntesis, los beneficios cognitivos del uso del simulador se reflejan en la correcta resolución del problema contextualizado.

Bibliografía

Johnstone, A.H. (1982). Macro and micro chemistry. *School Science Review*, 64 (227), pp. 377-379.

Sagol, C. (2012). “El aula aumentada”, en Webinar 2012: Aprendizaje ubicuo y modelos 1 a 1, organizado por IPE-UNESCO y Flacso, Argentina, 14 al 16 de marzo. Disponible en: <http://www.webinar.org.ar/conferencias/aprendizaje-ubicuo-modelos-1-1-experiencias-propuestas-del-portal-educar>

Kang, S. (2015). The biology, psychology, and reality of success. Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=McP0h4tDq8Q>

**“ATRAPADOS COMO GRUPO, LIBERADOS COMO EQUIPO”. EL USO DE
“ESCAPE ROOM” COMO ESTRATEGIA DOCENTE ALTERNATIVA EN CIENCIAS
DE LA SALUD.**

Isabel Aleixandre Górriz

Sara Paradells Navarro, Jose García Martí, Gonzalo Olalla-La Torre Peregrín, Lidia Ibáñez Torres, Rosa López Pedrajas, Isabel Almodóvar Fernández, Eugenia Moreno Collado, Borja Muriach Saurí.

Departamento de Ciencias Biomédicas de la Universidad CEU Cardenal Herrera. C/
Grecia 31 (Ciudad del Transporte II) 12006 Castellón – España.
isabel.aleixandre@uchceu.es

INTRODUCCIÓN

La docencia universitaria está en un momento de transformación y búsqueda de un nuevo espacio que prepare al alumno personal y profesionalmente para la vida. Para ello, es de vital importancia un cambio metodológico en la docencia tradicional. Diversos autores definen la gamificación como una forma de usar los principios del juego en contextos no comunes (1).

En el contexto docente, los educadores han observado un aumento en el compromiso y la retención de conocimientos en aquellas enseñanzas que se han llevado a cabo a través del juego. Con la gamificación, se consigue pues, desarrollar la motivación intrínseca (entendida como la realización de una tarea por placer o interés) del alumnado, la curiosidad (2). Los estudiantes incrementan mucho más su participación, atención y esfuerzo obteniendo así, un mejor rendimiento a partir de un aprendizaje activo y significativo.

Las habitaciones de escape (Escape Room) son una forma relativamente reciente de gamificación. Son juegos de acción, en vivo, donde los jugadores descubren pistas, resuelven rompecabezas y realizan tareas en una o más habitaciones con el fin de alcanzar una meta específica en tiempo limitado (3).

OBJETIVOS

Los objetivos generales de esta actividad son motivar la adquisición de conocimientos en el ámbito de la Bioquímica / Bioquímica Clínica. Ambas áreas, con frecuencia, suelen ser poco motivadoras para el alumnado de ciencias de la Salud. Además, se pretende facilitar el desarrollo de competencias que preparen a los alumnos para la futura vida laboral, como el trabajo en equipo, iniciativa, toma de decisiones y resolución de problemas.

MATERIAL Y MÉTODOS

El proyecto se programó para su realización con estudiantes de 1º curso del Grado de Medicina de la universidad CEU Cardenal Herrera (CEU-UCH), Castellón de la Plana, España.

Para la preparación de la actividad, en primer lugar, los profesores responsables, implicados en el proyecto, consensuaron los contenidos temáticos de ambas



asignaturas (Bioquímica y Bioquímica Clínica) a partir de los cuales versó la actividad. Una de las diferencias más importantes entre la habitación de escape “adaptada” y una habitación de escape convencional, es la clave para conseguir “escapar”. La misma, dependerá, no únicamente, de la capacidad de lógica, observación y deducción, sino, también, de la adquisición de conocimientos relacionados con ambas materias.

Una vez establecido el contenido temático, se diseñó la narrativa para elaborar el contexto y justificar los desafíos que los alumnos debían de superar. Se desarrolló un vídeo introductorio para describir el objetivo del juego, así como sus instrucciones específicas con la finalidad de situar y motivar al alumnado.

Respecto a los retos, estos, consistieron en resolución de acertijos y cuestiones usando para ello cajas con candados de código, montaje de puzzles, búsqueda de figuras en libros de texto, ordenadores, etc.

Previo a la realización del juego, se llevó a cabo una experiencia piloto con doce alumnos de 5º curso del Grado de Medicina de la CEU-UCH, divididos en dos grupos. Se diseñó un cuestionario anónimo para solicitar a los estudiantes que valoraran tres aspectos: utilidad de la actividad, como metodología docente, adquisición de competencias transversales y, finalmente, organización general de la actividad.

RESULTADOS

Los resultados fueron positivos en los tres aspectos evaluados.

Al valorar la actividad, como metodología docente, consideraron que la misma había sido motivadora, estimulando su interés en la adquisición de conocimientos de bioquímica y bioquímica clínica.

Respecto a la adquisición de competencias transversales, destacaron, principalmente, el clima de compañerismo que la actividad generó y el trabajo en equipo.

Cuando se les consultó sobre la organización general de la actividad, los resultados fueron positivos. Los alumnos consideraron que la actividad había estado bien organizada. Una de las cuestiones evaluadas en el cuestionario relacionada con la necesidad de un trabajo previo de las asignaturas nos permitió definir cómo proceder al implantar la experiencia final.

CONCLUSIONES

La gamificación, en materias pertenecientes al área de bioquímica y biología molecular, genera un alto grado de aceptación, como metodología docente, en el alumnado de Ciencias de la Salud.

BIBLIOGRAFÍA

1. Attali Y, Arieli-Attali M (2015). “Gamification in assessment: Do points affect test performance?” *Computers & Education*, vol. 83, p. 57-63.
2. Kapp K (2012). “The gamification of learning and instruction: game-based methods and strategies for training and education”. San Francisco, CA: Pfeiffer.
3. Nicholson S (2015). “Peeking behind the locked door. A survey of escape room facilities”. White paper retrieved from: <http://scottnicholson.com/pubs/erfacwhite.pdf>

Respiración celular: posible origen de ideas erróneas de estudiantes debido a códigos de lenguajes químicos utilizados en la comparación con la combustión química

Martín Pégola y Lydia Galagovsky

Instituto CEFIEC, Ciudad Universitaria, CABA.

Palabras clave: Química biológica, respiración celular, combustión, lenguajes químicos.

Sección 12: Educación en Química

1. Introducción

Los contenidos de respiración celular y fotosíntesis son presentados en la escuela media, en Biología, y luego son retomados con mayor profundidad en distintas materias universitarias.

En las últimas décadas se han realizado numerosas investigaciones que relevaron errores en los aprendizajes de estudiantes de diferentes niveles educativos sobre el tema de respiración celular [1, 2].

En este trabajo se presenta, primero, un análisis teórico sobre los conceptos químicos que subyacen a los complejos lenguajes específicos utilizados en las explicaciones del tema respiración celular [3]; luego, este análisis se aplica a un texto muy utilizado de nivel universitario inicial [4] lo cual permitiría prever posibles obstáculos comunicacionales como origen de tales errores en los aprendizajes.

2. Metodología

El análisis didáctico de la comparación entre la respiración celular y la combustión de glucosa siguió los lineamientos de investigaciones sobre el uso de analogías [3] y sobre obstáculos de aprendizaje provenientes de dificultades en el procesamiento de información entre expertos y novatos [5].

Se realizaron nueve observaciones de clases en tres turnos distintos de la materia Biología, del Ciclo Básico Común de la UBA, donde se corroboró que se aplicara la analogía señalada, con representaciones y códigos similares a los utilizados en el libro de Curtis y colaboradores [4], cuyo texto se analizó.

3. Propuesta de análisis lingüístico teórico de la comparación entre combustión y respiración celular

La analogía entre la combustión química y la respiración celular –entendida como la secuencia de procesos bioquímicos de oxidación completa de glucosa- requiere análisis lingüístico y conceptual que compare explícitamente similitudes y diferencias entre los dos dominios involucrados [3, 5]. En la Tabla 1 se analiza el caso del uso de lenguaje químico para formulación de ecuaciones químicas; y, en la Tabla 2, la incorporación de conceptos de energía a dicho lenguaje. En ambas tablas se señalan las diferencias conceptuales que subyacen en cada comparación.

Ecuación química de la combustión completa de la glucosa	Ecuación química de la respiración celular aeróbica global
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
<p>Implicancias químicas:</p> <p>a) Implica exclusivamente un balance de masa; no se menciona energía liberada ni consumida durante la reacción.</p> <p>b) Se presentan como reactivos glucosa y oxígeno.</p> <p>c) Ocurre en un lugar en el espacio donde se encuentran las moléculas de los reactivos (óxido-reducción instantánea).</p> <p>d) Hay "contacto directo" entre reactivos.</p> <p>e) La flecha indica reacción total. Ésta reacción ocurre en un único paso con alta energía de activación y muy favorecida termodinámicamente.</p> <p>f) El aceptor de electrones se encuentra en estado gaseoso (oxígeno). La glucosa está en estado sólido.</p>	<p>Implicancias bioquímicas:</p> <p>a) Ídem.</p> <p>b) Ídem.</p> <p>c) Ocurre en diferentes lugares en la célula: glucólisis en citosol; ciclo de Krebs, fosforilación oxidativa y cadena de transporte de electrones en mitocondria.</p> <p>d) No hay "contacto directo" entre reactivos.</p> <p>e) La flecha indica reacción total, aunque esta reacción no ocurre como tal: involucra numerosas reacciones con mecanismos donde intervienen enzimas modificando velocidades de reacción química. Por tramos se logran balances energéticos favorables para que las reacciones sean termodinámicamente posibles.</p> <p>f) El aceptor de electrones está disuelto en el medio celular (oxígeno disuelto). La glucosa se encuentra disuelta en el medio celular.</p>

Tabla 1: Comparación entre conceptos subyacentes al lenguaje químico para formulación de ecuaciones químicas.

La Tabla 1 pone claramente de manifiesto que si bien la ecuación química en ambos casos es la misma, existen tres implicancias bioquímicas diferenciales: la reacción no ocurre en un único compartimiento; los reactivos no reaccionan entre ellos aunque están en contacto (hay oxígeno disuelto en citosol); y el estado de agregación de los reactivos es diferente.

La Tabla 2 muestra que la representación de un balance de energía con la mención de "38 ATPs" como productos, rompe la regla de balance de masa exigida en el lenguaje de formulación de reacciones químicas. Además, subyace una diferencia conceptual fundamental entre la combustión química y su analogía bioquímica: el balance de entalpía libre (calor de reacción) es una medida termodinámica que se calcula a partir de estados final e inicial de una reacción química, independientemente de su mecanismo y, consecuentemente, de su velocidad de reacción. En bioquímica, por el contrario, la energía generada por la degradación oxidativa de los nutrientes se transforma en energía química mediante la generación de nuevas moléculas; o de gradientes electroquímicos, ya que es sumamente controlada la liberación de calor. Por lo tanto, resulta fundamental conocer el mecanismo de las reacciones bioquímicas, donde la acción de enzimas, cofactores y gradientes son los conceptos que permiten su cabal comprensión.

<p>Ecuación química de la combustión completa de la glucosa con mención de la energía liberada. $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O \quad \Delta H < 0$</p>	<p>Ecuación química de la respiración celular aeróbica con mención de la energía liberada. $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 38 \text{ ATP}$</p> <p>(Esta ecuación fue presentada en las clases y está presente en materiales didácticos.)</p>
<p>Implicancias químicas:</p> <p>a) La energía liberada en forma de calor se representa como balance de entalpía libre negativo.</p> <p>b) La ruptura de los enlaces químicos requiere alta energía de activación. El mecanismo, en un paso, prevé choques efectivos entre pares de las moléculas de reactivos, de tal manera que una vez superada la energía de activación, el balance de energía entre uniones libera energía en forma de calor, y permite sostener la reacción hasta su finalización. El balance de masa en la ecuación indica que se consumirán todos los reactivos.</p> <p>c) La energía de activación no se representa.</p> <p>d) La energía liberada se representa como variación en la entalpía negativa (reacción exotérmica). Para toda reacción química, a presión constante, la variación de entalpía del sistema es igual a la energía liberada en la reacción, incluyendo la energía conservada por el sistema y la que se pierde como calor. Los cálculos empíricos definen entalpía como diferencia entre el estado inicial y final del sistema.</p>	<p>Implicancias bioquímicas:</p> <p>a) La energía liberada se transforma en energía de enlaces químicos y se representa entre los productos con 38 ATPs.</p> <p>b) Las enzimas presentes en distintas etapas del proceso reducen la energía de activación de las reacciones parciales.</p> <p>c) La energía de activación no se representa.</p> <p>d) Al incluir 38 moléculas de ATP como "producto" en reemplazo de la entalpía libre, no se cumple el balance de masa en la ecuación. Este formato lingüístico se parece a una ecuación química pero no se corresponde con una reacción química, sino una representación global de un complejo sistema de reacciones bioquímicas concatenadas.</p>


Tabla 2: Comparación entre conceptos subyacentes cuando se incluyen conceptos de energía a las ecuaciones químicas que comparan combustión con respiración celular.

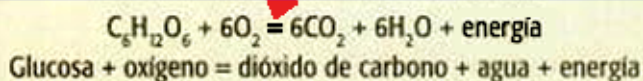
4. Aplicación del análisis previo a un breve texto del libro de Curtis y colaboradores [4]

En la Figura 1 se muestra una parte de la página 75 del texto mencionado, donde se compara la combustión con la obtención de energía a partir de glucosa en los seres vivos.

La aplicación del análisis lingüístico previo pone de manifiesto las siguientes cuestiones:

- i. **Primer párrafo (recuadro verde):** Se presenta la analogía con apelación a datos históricos. Ésto da contexto, pero no facilita la comprensión. Un lector novato podría no comprender que si bien los códigos de lenguaje utilizados para explicar las

toine-Laurent Lavoisier (1743-1794) ( fig. 4-3). Las ideas y estudios pioneros generados por estos investigadores y algunos otros han llevado a pensar que, desde el punto de vista químico, el metabolismo celular guarda algunas semejanzas con el proceso de *combustión*, proceso rápido en el que generalmente un compuesto que contiene carbono se oxida, liberándose dióxido de carbono, agua y calor si ocurre en forma completa. Sin embargo, cuando los seres vivos oxidan carbohidratos (véase Apéndice 2), convierten en forma controlada la energía almacenada en los enlaces químicos en otras formas de energía según una reacción global:



Según la primera ley de la termodinámica, la suma de la energía de los productos más la energía liberada durante la reacción es igual a la energía inicial contenida en las sustancias que reaccionan. Es importante comprender que esta ecuación representa el cambio químico global producido en la degradación de la glucosa. Sin embargo, en los organismos vivos hay una gran cantidad de pasos intermedios que aumentan la eficiencia con que una gran parte de la energía contenida en los enlaces químicos de la glucosa puede ser convertida en energía aprovechable o energía útil. Estos pasos se revisan en el capítulo si-

Figura 1: Texto extraído del capítulo "Metabolismo y energía" bajo el título "La primera ley de la termodinámica y los organismos vivos" [4, pág. 75], diferenciado con recuadros verde, azul y negro para su análisis gráfico-lingüístico.

ecuaciones químicas son muy similares sus respectivas implicancias no explícitas, son conceptualmente muy diferentes (ver Tabla 1).

- ii. **Ecuación (recuadro azul).** Se presenta la oxidación de carbohidratos con una única reacción, con un signo igual entre reactivos y productos (flecha roja). Un lector novato podría suponer que reactivos y productos son el mismo objeto, y que es igualmente probable la reacción directa como la inversa. Se mezclan códigos de lenguaje químico con códigos gráficos matemáticos. Se presenta una mezcla de lenguajes: una pseudoecuación en lenguaje químico con lenguaje verbal para indicar energía.
- iii. **Segundo párrafo (recuadro negro):** Se menciona la conservación de la energía (primera ley de la termodinámica). No especifica el tipo de energía, si es liberada como calor (podría informarse como variación de entalpía) o si refiere a generación de moléculas de ATP. Analizar un sistema biológico en términos termodinámicos implica modelizarlo como "caja negra", considerando solamente sus estados inicial y final; sin profundizar en los detalles importantísimos sobre lo que está ocurriendo

dentro del mismo. Así explicado, el proceso de respiración celular pierde la riqueza conceptual de los procesos bioquímicos intermedios que quedan ocultos.

Un lector novato podría no comprender las diferencias conceptuales que se muestran en la Tabla 2.

5. Conclusiones

La combinación de códigos gráficos (provenientes del estricto lenguaje químico) en contextos de simplificación para explicar respiración celular, podría implicar dificultades para estudiantes novatos. En situaciones donde el relato temático apunta a descripciones de temas biológicos, esto puede resultar una fuente de obstáculos de aprendizaje durante la enseñanza.

En el presente trabajo se señala que omitir un análisis de las diferencias lingüísticas entre la combustión química y la respiración celular puede generar o reforzar concepciones erróneas, tales como que la glucosa y el oxígeno se encuentran en el mismo compartimiento celular para reaccionar.

La principal conclusión es que una simplificación de lenguajes químicos y un uso arbitrario y decontextualizado de sus códigos, insertados en el propio discurso explicativo podría inducir a los estudiantes a completar idiosincrásicamente la información, generando sus propios modelos explicativos erróneos desde el punto de vista de los modelos científicos.

Referencias

- [1] Julieta Farina. Conceptos previos sobre respiración y función biológica del oxígeno en estudiantes ingresantes a la carrera de Psicología Previous Knowledge on Breathing and Biological Function of Oxygen on First-year College Students of Psychology Course at the Universi. *Revista de Educación en Biología*, 16:31–40, 2013.
- [2] Oscar Eugenio Tamayo Alzate, Mary Orrego Cardozo, and Alba Regina Dávila Posada. Modelos explicativos de los estudiantes acerca del concepto de respiración. *Revista Bio-grafía Escritos sobre la Biología y su enseñanza*, 7(13):129–145, 2014.
- [3] Lydia R Galagovsky and Marcelo Greco. Uso de analogías para el “aprendizaje sustentable”: El caso de la enseñanza de los niveles de organización en sistemas biológicos y sus propiedades emergentes. *Revista Electrónica de Investigación en Educación en Ciencias (REIEC)*, 4(1):10–33, 2009.
- [4] Helena Curtis, S. Barnes, N., Adriana Schnek, and Alicia Massarini. *Curtis. Biología*. Ed. Médica Panamericana, 2008.
- [5] Lydia Galagovsky, Diana Bekerman, María Angélica Di Giacomo, and Salvador Alí. Algunas reflexiones sobre la distancia entre “hablar química” y “comprender química”. *Ciência & Educação*, 20(4):785–799, 2014.

DISEÑO DE UNA INSTANCIA EMPÍRICA SOBRE SOLUCIONES Y ESTUDIO DE SU COMPORTAMIENTO DESTINADA AL SEXTO AÑO DE LA ESCUELA SECUNDARIA

Horacio José Martínez; Nora Isabel Orcellet; Luz Marina Zapata;
Carlos Humberto Gatto; Celina Bratovich.

Facultad de Ciencias de la Alimentación - Universidad Nacional de Entre Ríos
3200, Concordia, Entre Ríos, Republica Argentina
martinezh@fcal.uner.edu.ar

Sección 12 - Educación en Química

Introducción

La Ley Nacional de Educación N° 26.206 expresa en cuanto a la Educación Superior "La institución educativa es la unidad pedagógica del sistema responsable de los procesos de enseñanza-aprendizaje destinados al logro de los objetivos establecidos por esta ley". (Cap. V. Art. 122); en concordancia la ley N° 9.890 de Educación Provincial del Gobierno de Entre Ríos, persigue en cuanto a la articulación entre niveles educativos los siguientes fines y objetivos: "Promover y desarrollar experiencias educativas transformadoras, complementarias e innovadoras de la educación común, tendientes a mejorar la calidad educativa. Promover políticas que favorezcan la articulación interinstitucional entre niveles del sistema educativo y con las universidades". (Cap. II Art. 13 inc. u y v). Es allí donde el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la Nación (MinCyT) llevó adelante el programa Los Científicos Van a las Escuelas en conjunto con la coordinación educativa ejercida por el Ministerio de Educación Provincial a través del Consejo General de Educación de la Provincia de Entre Ríos y la coordinación científica ejercida por la Universidad Nacional de Entre Ríos, en particular para el presente trabajo la Facultad de Ciencias de la Alimentación.

Objetivos

El objetivo del presente trabajo fue el desarrollo de una actividad empírica llevada adelante de manera colaborativa entre docentes del nivel medio y la universidad, destinada al sexto año de la escuela secundaria, involucrando la obtención de soluciones y su diferenciación con dispersiones; su comportamiento como: electrolito o no electrolito; su manifestación ácida o básica según la teoría de Arrhenius; evidenciando mediante una electrólisis la obtención de nuevas sustancias.

Metodología

El desarrollo de la presente actividad empírica destinada a alumnos del sexto año de la escuela secundaria con orientación en ciencias naturales, fue coordinada entre la profesora del sexto año perteneciente a la Escuela Secundaria N°17 Martín Miguel de Güemes y el científico perteneciente a la Facultad de Ciencias de la Alimentación, ambos participantes del programa Los Científicos Van a las Escuelas. Como premisa se trabajó con la necesidad de que la actividad fuese empírica teniendo en cuenta el diseño curricular de educación secundaria para la provincia de Entre Ríos y lo sugerido por la docente a cargo del curso en cuanto a realizar una actividad con características integradoras respecto a lo trabajado durante el año. El tiempo destinado al desarrollo de la misma fue de dos módulos, con la participación de un total de 35 alumnos. La metodología fue explicativa por parte del docente a cargo y mediante la utilización de una guía de laboratorio confeccionada utilizando como

bibliografía las obras Química (2017) y Electricidad y Electrónica (2010) se realizaron las siguientes experiencias: obtención de soluciones y su diferenciación con dispersiones; clasificación de las mismas en función de su ionización como electrolitos o no electrolitos; descripción de su comportamiento ácido-base según la teoría de Arrhenius utilizando indicadores de pH; electrólisis de una solución de bicarbonato de sodio. Los materiales empleados fueron: vasos de precipitado, embudos, matraces aforados, varillas de vidrio, transformador de corriente alterna 220voltios a continua 12voltios y 3amperios, 1 diodo led de color, tubos de ensayo, cintas de pH. Los reactivos: Cloruro de calcio, azúcar, sal, almidón, bicarbonato de sodio, agua destilada. Las actividades llevadas adelante en función de lo solicitado en la guía, les permitió a los alumnos poder clasificar en función de su comportamiento a las soluciones obtenidas. La fotos N°1 a N°4 reflejan algunos momentos de dichas experiencias.



Foto N°1: La transparencia del medio a simple vista permite corroborar la disolución por completo del soluto y la obtención de una solución.

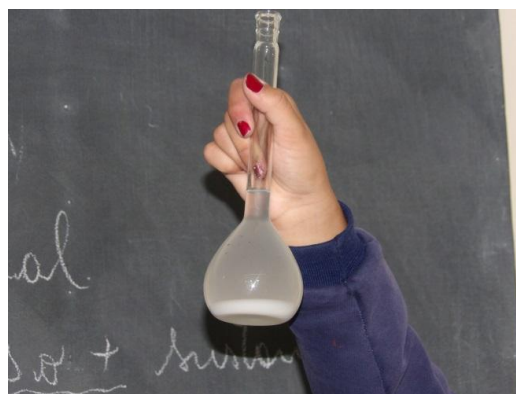


Foto N°2: La turbidez de la solución a simple vista permite clasificarla como una dispersión de partículas sólidas en un medio líquido..

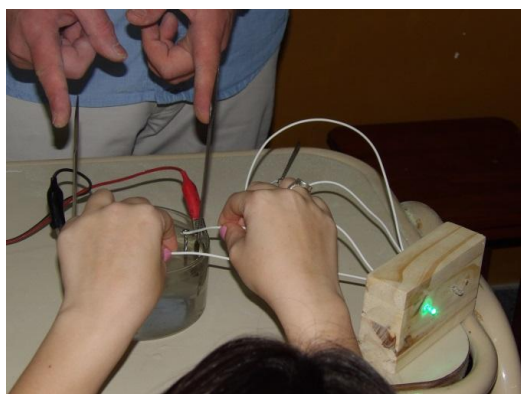


Foto N°3: Al conectar las terminales de una batería a la solución y sumergir en esta las terminales de un LED se puede observar que el mismo enciende, permitiendo clasificar a la misma como un electrolito.



Foto N°4: detalle del ataque a uno de los electrodos de hierro por el producto de la electrólisis generado, la acumulación de un precipitado en el fondo del tubo de color verdoso y la acumulación desigual de los gases liberados en la parte superior de cada tubo.



Resultados y conclusiones

Esta metodología permitió alcanzar los objetivos establecidos: desarrollar una actividad empírica en donde se obtuvieran soluciones y en base a las distintas experiencias realizadas estudiar su comportamiento.

Se destaca también el interés de los estudiantes por realizar experiencias donde se integren conceptos desarrollados a lo largo de todo el año, permitiendo valorizar estos aprendizajes al poder aplicarlos a distintas situaciones de la vida cotidiana de donde provenga cualquier muestra incógnita.

Por otro lado el intercambio entre docentes permitió a los mismos comprender mejor las limitaciones y problemáticas con las que conviven ambos niveles educativos a la hora de planificar la propuesta.

Bibliografía

- Fontanet Rodríguez, Á. Química. (2017). Material de distribución gratuita. Editorial Vicens Vives, S.A. Cap. N°9 “Equilibrio de solubilidad” pág. 186 - 199; Cap. N°8 “Reacciones de transferencia de Protones” pág. 160 - 177; Cap. N°10 “Reacciones de transferencia de electrones” pág. 206 – 223. Ministerio de Educación y Deportes, Presidencia de la Nación.
- Rela, Agustín. (2010). Electricidad y Electrónica. Colección las Ciencias Naturales y la Matemática. Cáp. N°12 “Diodos Semiconductores” pág. 137 – 146. Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. República Argentina.
- Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología. (2006). Ley de Educación Nacional 26.206. Título X. Capítulo V – La Institución Educativa. Artículo 122.
- Legislatura de la Provincia de Entre Ríos. (2008). Ley de Educación Provincial 9.890. Título I. Capítulo II – Fines y Objetivos de la Educación Entrerriana. Artículo 13 incisos u y v.

Sección: Educación en Química

ARTICULACIÓN EDUCACIÓN MEDIA/SUPERIOR EN LA UNPSJB
EXPERIENCIA: EXPO-QUÍMICA

Andrea Ciriaco^a, Marcelo Castillo^{a,b}

^a Colegio Universitario Patagónico, ^b Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud. Universidad Nacional de la Patagonia, San Juan Bosco, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina. mail: andrea.ciriaco14@gmail.com

Introducción:

Desde el trabajo docente del área de Química en el nivel medio, nos interesa incentivar el interés general y particular de los alumnos sobre los temas específicos del área e intentar que éstos consideren la continuidad de sus estudios superiores en carreras de grado que la incluyan como eje principal.

Tomamos como concepto de trabajo lo expresado por Galagovsky (2005): *"Es importante que los estudiantes que no continuarán carreras del área de ciencias químicas, se lleven de la escolaridad pre-universitaria una idea más cercana de la Química como una fascinante empresa humana sobre el conocimiento del comportamiento de las sustancias, que una imagen de incoherentes símbolos..."*. Por este motivo, las instancias que muestren las ciencias químicas como emprendimientos humanos de tarea colectiva, que sigue líneas de trabajo aceptadas por la comunidad científica, como actividad sujeta a intereses sociales y particulares, que puedan generar buenas expectativas, despertar intereses o proyectar a futuro una veta de estudio que los estudiantes no hayan considerado son altamente productivas y como equipo docente nos comprometemos a hacer partícipes éstas a nuestros alumnos, a manera de oyentes o, como en este caso, como protagonistas. Nos moviliza fuertemente la enseñanza que busca construir desafíos, retos y ésta experiencia lo fué.

Desarrollo:

Durante el año lectivo 2018 la FCNyCS de la Universidad Nacional de la Patagonia (UNPSJB), organizó una instancia de difusión denominada Primer ExpoQuímica. Desde el comité organizador se extendió la invitación de participación a diferentes espacios del Colegio Universitario Patagónico (CUP).

La presentación voluntaria de grupos de alumnos del CUP se dió en un marco de difusión científica, una instancia de exposición de nivel universitario, abierta al público.

"Saber lo que otros han hecho, cómo lo han hecho, cuánto les ha costado y cuánto han obtenido en término de satisfacciones intelectuales y emocionales, puede constituir una excelente estrategia para motivar a los alumnos", a escrito Campanario (1999), por lo que evaluamos esta invitación como una instancia de aprendizaje significativo para explotar las capacidades transversales de expresión y comunicación, tanto como los aprendizajes específicos relacionados a los espacios curriculares.

Los proyectos presentados no fueron desarrollados para la presentación en particular, sino que pertenecen a las propuestas áulicas de cada docente. Este proceso de trabajo por proyectos se realiza en el CUP como estrategia de enseñanza en muchos de los espacios tanto del ciclo básico como del ciclo orientado. Éstos estaban terminados y evaluados al momento de la presentación, dejando a la misma como una instancia de cierre de impacto para los protagonistas y, por transferencia, a todo el grupo.

Anijovich y Mora (2010) sostienen que las estrategias de enseñanza son un conjunto de decisiones que toma el docente para orientar la enseñanza con el fin de promover el aprendizaje de sus alumnos, entendemos este tipo de experiencias como una estrategia posible y recomendable para todo tipo de institución educativa.

Actividades desarrolladas por los alumnos durante la experiencia:

- Presentación oral de los trabajos en exposición pública.
- Defensa en formato póster del proyecto.
- Entrevista para medios de difusión televisiva.

Descripción de los proyectos:

En la Primer ExpoQuímica se presentaron 4 trabajos del CUP en la experiencia completa y uno en formato póster, a saber:

De 7mo año:

Pilas de Biocombustible (GEA), espacio curricular: Proyecto Final: los alumnos desarrollaron pilas que convertían el almidón en corriente eléctrica aprovechando la etapa oscura de la fotosíntesis, pero observaron que al iluminar las celdas el voltaje caía, ésto debido a que las bioceldas están construidas en base a estroma celular vegetal aprovechando todas sus enzimas y pigmentos, por lo que luego de varias pruebas construyeron una bio-batería.

GRAftec celdas de grafito, espacio curricular: Proyecto Final: consistió en sintetizar de forma casera grafeno a partir de grafito y probar con esto si se podría construir paneles solares no convencionales, se obtuvieron muy buenos resultados, tal es así que este proyecto recibió el primer premio en la Feria Nacional de Innovación Educativa en la ciudad de Carlos Paz en diciembre de 2018.

Química computacional, espacio curricular: Química Ambiental: evaluación de especies de CO₂ en el agua utilizando los coeficientes de especiación, en el cual realizaron el gráfico típico de alfa (fracción química) vs pH, simulando los puntos a partir de obtener las ecuaciones de alfa(H⁺) de cada especie de CO₂ disuelto. Se realizó un programa en entorno fortran donde se generaban los valores de (H⁺) y se calculaban los distintos valores de alfa posteriormente se graficaron los datos con el programa GNUplot, dando así utilidad y cierre aplicando las TICs en el aula.

De 3er año:

Estructuras cristalinas de sacarosa, espacio curricular: Físicoquímica: El trabajo se centra en el crecimiento de cristales de sacarosa sobre estructuras de alambre o la obtención de monocristales. Trabajo que fué presentado en el Concurso de Crecimiento de Cristales 2019.

De 1er año: Cristales de sacarosa en formato póster.

Conclusiones:

Se considera la experiencia como altamente positiva, tanto para los alumnos participantes como para los docentes acompañantes. Para Vygostki el conocimiento se construye socialmente, apropiarse de los "objetos" que forman parte de la cultura a través de interacción con adultos y con sus compañeros. Este concepto se cumplió ampliamente.

Bibliografía:

CAMPANARIO, J.M. y MOYA, A. (1999). ¿Cómo enseñar ciencias? Principales tendencias y propuestas. En Enseñanza de las ciencias. 17.

GALAGOVSKY, L. (2005). La enseñanza de la química pre-universitaria: ¿Qué enseñar, cómo, cuánto, para quiénes? En Química Viva.

SANMARTI, N. (2002) Didáctica de las ciencias en la escuela secundaria. Ed. Síntesis educación. Barcelona.

ANIJOVICH, R. y MORA, S. (2009): Estrategias de enseñanza. Cap. 1. Buenos Aires: Aique.

**DISEÑO DE FÁRMACOS: TRABAJO PRÁCTICO INTEGRADOR EMPLEANDO
HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES**

Patricia Cornier, Luciana Méndez

Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR. Suipacha 531, S2002LRK
Rosario. Argentina. cornier@iquir-conicet.gov.ar

Introducción:

Es bien conocido que el diseño y desarrollo de un fármaco es un proceso muy costoso y largo. Además, a pesar de todos los esfuerzos sólo un número limitado de proyectos de descubrimiento de fármacos conduce a la llegada real de una nueva droga en el mercado. Muchas tecnologías han sido diseñadas con el objetivo de racionalizar dicho proceso y lograr reducir duración, costos y tasas de deserción.

Las herramientas computacionales han contribuido significativamente al desarrollo de fármacos que han sido aprobados para uso clínico. El empleo de técnicas computacionales para el desarrollo de fármacos se ha visto favorecido por la disponibilidad de equipos de cómputos cada vez más rápidos y más económicos. Asimismo, el número de programas computacionales va creciendo en forma acelerada y muchos de ellos están disponibles gratuitamente.

Con el objetivo de introducir a los estudiantes en el proceso de desarrollo de fármacos asistido por computadoras, hemos implementado en el cursado de la materia electiva "Descubrimiento y Diseño de Fármacos", un trabajo práctico final empleando una herramienta online que permite realizar los pasos básicos del diseño de fármacos con fines pedagógicos. Este ejercicio computacional desafía a los estudiantes a revisar y aplicar conceptos previamente abordados en la asignatura, como ser, propiedades fisicoquímicas, lipofilicidad, solubilidad en agua, farmacocinética y otros parámetros significativos de Química Medicinal. A su vez, este ejercicio intenta dar a los alumnos una visión global del esfuerzo colectivo que requiere el proceso de diseño y desarrollo de nuevos fármacos, donde participan distintas áreas del conocimiento científico, incluyendo la biología, medicina, farmacia, bioquímica, la química, modelado molecular y bioinformática.

Resultados:

La actividad se realizó empleando la herramienta online *Drug Design Workshop*¹ y los estudiantes trabajaron en grupos de 2 o 3 integrantes. La plataforma online permite realizar múltiples ciclos iterativos de optimización molecular, teniendo en cuenta la complementariedad de la molécula diseñada con el objetivo biológico seleccionado. Además permite predecir un gran número de variables fisicoquímicas y farmacocinéticas muy útiles en el campo de la química medicinal. En nuestro caso, el objetivo biológico que utilizamos fue la enzima ciclooxigenasa (dos isoformas: COX-1 y COX-2) y la estructura base a modificar fue el fármaco conocido Celecoxib, un inhibidor selectivo de COX-2.

En principio, cada grupo realizó el "docking" de la molécula de Celecoxib con COX-1 y COX-2 y observó la interacción con las mismas. Se evaluó la fuerza de unión mediante un puntaje o "score" que brinda el programa y se comparó la selectividad de este medicamento hacia ambas isoformas. Empleando la herramienta online SwissADME (<http://www.swissadme>)² se estimaron las propiedades fisicoquímicas y farmacocinéticas (Absorción, Distribución, Metabolismo, Excreción: ADME) para este fármaco.



Luego, cada grupo de alumnos diseñó su propia molécula, un derivado de Celecoxib, realizando un reemplazo bioisostérico de algún átomo o grupo de esta molécula elegida como una especie de compuesto líder a modificar. Al igual que se había realizado con Celecoxib, se midieron fuerzas de unión a los objetivos biológicos y se estimaron los distintos parámetros fisicoquímicos y farmacocinéticos para la nueva molécula diseñada. Cada grupo realizó un análisis comparativo con respecto al fármaco de partida. A su vez, se expusieron y debatieron los resultados obtenidos por cada grupo, realizando un análisis detallado de las distintas propiedades para cada bioisómero planteado: lipofobicidad, tamaño, polaridad, solubilidad, predicciones para la absorción gastrointestinal humana pasiva y la permeabilidad en la barrera hematoencefálica, similitud con otros fármacos así como también la accesibilidad sintética. Este análisis global y exhaustivo permitió a los estudiantes identificar y asignar un orden o puntuación a las moléculas virtuales que resultaron más prometedoras.

Conclusiones:

La aplicación de esta versátil plataforma online, permitió a los alumnos relacionar e integrar muchos de los conceptos dados en el cursado de la materia. Este trabajo práctico ofreció un ámbito apropiado para la puesta en común de resultados, análisis y evaluación de los datos obtenidos y desarrollo una actitud crítica respecto al trabajo realizado. En resumen, esta actividad permitió a los alumnos tener una visión preliminar general del proceso global del diseño de fármacos asistido por computadoras.

Referencias:

- 1) Drug Design Workshop: A Web-Based Educational Tool To Introduce Computer-Aided Drug Design to the General Public. *J. Chem. Educ.*, **2017**, 94 (3), pp 335–344.
- 2) SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Sci. Rep.* (2017) 7:42717.



12) Educación en Química

PROCESOS DE APRENDIZAJE DE ESTUDIANTES DE CARRERAS RELACIONADAS A LA QUÍMICA

Miriam Gladys Acuña, Griselda Marilú Marchak, Gladis Edith Medina y Alicia Jeannette
Baumann

Didáctica de las Ciencias Exactas, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales,
Universidad Nacional de Misiones

macuna@fcegyn.unam.edu.ar, gladisedithmedina@fcegyn.unam.edu.ar

Palabras clave: Enseñanza y Aprendizaje, ingresantes, procesos de aprendizaje.

Los jóvenes que llegan a la universidad desde hace unos cuantos años, arriban impulsados por intensos aires de cambio, requieren nuevas formas de hacer para lograr ser estudiantes competentes y a su vez demandan docentes con competencias renovadas. A los estudiantes frecuentemente se les señala la necesidad de realizar una gestión metacognitiva del conocimiento. Por lo cual el mismo estudiante requiere conocer los procesos y productos del aprendizaje, analizando aspectos referidos a la propia actividad cognitiva. La diferencia en las competencias alcanzadas estará regida por la habilidad para controlar sus propios procesos de aprendizaje o de resolver problemas. Este trabajo presenta los resultados de la indagación sobre los procesos cognitivos con que se inician como estudiantes universitarios los ingresantes a las carreras de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Misiones. Se investigó sobre los enfoques de aprendizaje de los estudiantes ingresantes a las carreras que se dictaron en el año 2018 y se comparó su evolución con respecto a los correspondientes al año 2011. De manera tal que, se pueda entender como aprenden estos estudiantes y cómo es posible potenciar sus aprendizajes en los nuevos espacios de enseñanza en los que está inmersa la universidad. Una gran variedad de investigadores produce anualmente información relevante sobre las diferentes situaciones de enseñanza y aprendizaje que se viven en las universidades. En los estudios, se contemplan factores tales como: docentes, estudiantes, planes de estudio, contenidos, materiales didácticos, entre otros. Así definieron que el estudiante percibe la tarea académica de acuerdo con sus características individuales y sus intenciones, desarrollando procesos de aprendizaje y niveles de razonamiento; que en conjunto constituirán los denominados enfoques de aprendizaje. Estos se presentan en dos niveles, superficial y profundo y en dos componentes: motivación, asociadas a los propósitos que movilizan al estudiante (obtener el significado de lo que estudian, comprender la información) y estrategia, que se vincula a las intenciones (tendencia a memorizar los contenidos sin la intención de comprender). Para el presente estudio, se seleccionó la encuesta denominada cuestionario R-CPE - 2F, elaborado por Biggs traducido y adaptado para España con el nombre de Cuestionario revisado de procesos de estudios de dos factores por Abalde en 2001 citados en Acuña y Lorenzo (2015) que determina las preferencias en los enfoques de aprendizaje y se responde utilizando una escala tipo Lickert de 5 puntos. La muestra (no probabilística) de 300 participantes surgió de la cantidad de ingresantes que accedieron a responder voluntariamente la encuesta en la segunda semana del curso de nivelación 2018. En todos los casos se explicó previamente a los estudiantes, las pretensiones del proyecto y el alcance del cuestionario. Los valores encontrados señalaron que el 92% de los estudiantes ingresantes participantes de este trabajo, presentan



enfoque profundo, de estos, el 75% se encuentra en el rango de intensidad media y baja, sin diferencias significativas entre carreras y un escaso 17% presenta intensidad alta. Los estudiantes comprendidos en el trabajo, tienen la intención de conocer los conceptos y los principios, manejan las tácticas necesarias para comprender la tarea; ellos están en condiciones de utilizar analogías o metáforas para ejemplificar. Sin embargo, la intensidad del enfoque deberá incrementarse mediante el refuerzo de las estrategias de aprendizaje que traen o la incorporación de nuevas que son necesarias en este estadio de sus estudios. El componente motivacional es mayor al de estrategias; esto sugiere la necesidad de que el docente contribuya al desarrollo de habilidades cognitivas, mediante actividades de enseñanza que involucren a los estudiantes e incorporar sistemas de evaluación que estimulen el pensamiento creativo, ejercitar la fundamentación y ejemplificación de los conceptos, sin repetición de consignas. Aquellos estudiantes con enfoque superficial necesitarán incorporar estrategias de aprendizaje que permitan lograr un enfoque profundo.

En el año 2011, cuando el ingreso a la facultad era eliminatorio se realizó la misma encuesta a 274 estudiantes de las diferentes carreras (Acuña, Sosa, Marchak, Martínez, Lorenzo, 2013). De la comparación de los datos obtenidos en 2011 y 2018 surgió un incremento del porcentaje de estudiantes que presentan enfoque profundo del 47 al 92% y en cuanto a la intensidad alta del enfoque decayó del 70 al 17%. Estos resultados sugieren que es diferente el compromiso del estudiante durante el proceso de adaptación a la vida universitaria cuando peligra el ingreso.

En general se observó que los estudiantes encuestados ejercen un escaso control metacognitivo sobre sus aprendizajes. Los docentes deberían fomentar la gestión autónoma del aprendizaje, alentar la reflexión, utilizar nuevos escenarios de enseñanza, señalar la necesidad de generalizar y transferir permanentemente conocimientos sin repetir las soluciones previamente indicadas para estimular nuevos caminos de llegada a la meta. Así mismo, deberían escuchar más a los estudiantes y ceder gradualmente el control para que de ese modo, ellos puedan entrenarse a sí mismos para ser más críticos y reflexivos. Pozo y del Puy Pérez Echeverría (2009) señalan que son necesarios cambios para afrontar los retos que esperan a nuestra universidad y a nuestros universitarios. Por lo que, sería interesante repensar los hábitos docentes e innovar con recursos y estrategias de enseñanza que habiliten la autogestión del conocimiento por parte de los estudiantes.

Referencias

Acuña, Miriam Gladys; Lorenzo, María Gabriela (2015). Factores asociados al rendimiento académico de los alumnos de Licenciatura en Genética de la Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Misiones, su relación con el aprendizaje de Química. *Educación en la Química en Línea* ISSN 2344-9683. 21(1), 54-60.

Acuña, M. G., Sosa N. M.; Marchak, G.M.; Martínez, F. L.; Lorenzo, M. G. (2013). Descripción y análisis comparativo de las prácticas de aprendizaje de alumnos de nivel secundario y facultad. *Jornadas Científico Tecnológicas 40 aniversario de la Universidad Nacional de Misiones*. Editorial Universitaria de la Universidad Nacional de Misiones. Colecciones especiales. 215-220. ISBN: 978-950-579-268-9.

Pozo, J.J.; del Puy Pérez Echeverría, M. (2009). *Psicología del aprendizaje universitario: La formación en competencias*. Madrid. España. Ediciones Morata, S.L.

ILUSTRACIONES Y EJERCICIOS EN LIBROS DE TEXTO UNIVERSITARIOS REFERIDOS A ELECTROQUÍMICA

Sandra Vazquez, Nora Nappa

Dpto. de Física y de Química – IIECE. F.F.H.A. Universidad Nacional de San Juan.
Av. Ignacio de la Roza 360 (O). noranappa@yahoo.com.ar

Introducción

El libro de texto es uno de los recursos didácticos principales en el proceso de enseñanza-aprendizaje, por lo que resulta interesante realizar un análisis que permita reflexionar sobre las fortalezas y debilidades del libro de texto que se vaya a usar.

En la Química uno de los contenidos conceptuales que presenta inconvenientes para la comprensión de los alumnos es electroquímica. En este trabajo se analizaron seis libros de texto de nivel universitario, en lo referido a los aspectos icónicos tales como **Niveles de representación de los fenómenos químicos, ilustraciones, y el tipo de ejercitación** que presentan.

Niveles de representación de los fenómenos químicos. El análisis se basó en la propuesta de Johnstone (1982,1991 citado en Galagovsky, 2003), que plantea los niveles, *macroscópico*, *submicroscópico* y *simbólico*. El nivel macroscópico refiere a las representaciones de lo observable, que nos da información sobre propiedades organolépticas, visuales, auditivas y táctiles.

El nivel *submicroscópico*, reseña la utilización de modelos de partículas, por ejemplo el modelo de esferas que representan átomos unidas por segmentos que simbolizan enlaces.

Por último, el nivel *simbólico*, hace uso de representaciones abstractas, tales como fórmulas, ecuaciones químicas, gráficos, definiciones (Galagovsky, 2003).

Análisis de las ilustraciones

En la actualidad los libros de texto presentan gran cantidad de ilustraciones, según Perales y Jiménez (2002) se espera que ayuden a comprender el texto, para esto se debe estudiar dónde aparecen y qué relaciones mutuas se establecen, es decir, se han de considerar los problemas de compaginación, la inclusión de textos específicos junto a las imágenes o el uso de textos dentro de la imagen. De la taxonomía propuesta se seleccionó:

1. Iconicidad: establece un grado creciente de simbolización.
 - 1.1 Fotografía
 - 1.2 Dibujo figurativo: Prima la representación, mostrando los objetos mediante la imitación de la realidad.
 - 1.3 Dibujo figurativo más signos: Representa acciones o magnitudes inobservables en un espacio de representación heterogéneo.
 - 1.4 Dibujo esquemático: Prima la representación de las relaciones prescindiendo de los detalles.
 - 1.5 Dibujo esquemático más signo: Representa acciones o magnitudes inobservables.
 - 1.6 Descripción en signos normalizados: Constituye un espacio de representación homogéneo y simbólico que posee reglas sintácticas específicas.
2. Relación con el texto principal: Es el tipo de relación establecida por los autores entre el texto y las imágenes.
 - 2.1 Connotativa: El texto describe los contenidos sin mencionar su correspondencia con elementos incluidos en la ilustración.
 - 2.2 Denotativa: El texto establece la correspondencia entre los elementos de la ilustración y los contenidos representados.
 - 2.3 Sinóptica: El texto describe la correspondencia entre los elementos de la ilustración y los contenidos representados, y establece relaciones, de modo que la imagen y el texto forman una unidad indivisible.

3. Etiquetas verbales: son textos incluidos en las ilustraciones que ayudan a interpretarlas.
 - 3.1 Sin etiquetas: No contiene ningún texto.
 - 3.2 Nominativas: Letras o palabras que identifican algunos elementos de la ilustración.
 - 3.3 Relacionales: Textos que describen las relaciones entre los elementos de la ilustración.

Tipo de ejercitación. Se clasificó el tipo de ejercitación en ejercicios-puzzles y problemas verdaderos (Garrett, 1988), y problemas ricos en contexto.

Ejercicios-puzzles. Son situaciones que el alumno puede resolver en forma mecánica utilizando un algoritmo determinado.

Problemas verdaderos. Son situaciones suficientemente complejas que requieren que los estudiantes utilicen los conceptos estudiados para resolver situaciones diferentes.

Problemas ricos en contexto. Presentan una situación interesante para el alumno, no pueden resolverse mediante un algoritmo determinado y requieren que el estudiante proponga una estrategia ordenada en forma lógica.

Resultados y Conclusiones

En cuanto a los **niveles de representación** de los fenómenos químicos, el simbólico está presente en todos los libros, lo que resulta esperado para el tipo de ciencia de la que se trata, Química. Solo la mitad de los autores trabaja el nivel submicroscópico, que favorece la modelización del fenómeno, mientras que cuatro libros lo representan a nivel macroscópico mostrando imágenes reales de los procesos y dispositivos.

Respecto de las **ilustraciones**, tres libros poseen todos los tipos de imágenes analizadas, coincidente con la tendencia editorial actual en donde las imágenes tienen gran predominio. Los otros tres poseen escasas ilustraciones.

En lo referido a la **relación con el con el texto principal** no hay imágenes connotativas, es decir que todas están referenciadas en el texto. Cuatro libros establecen la correspondencia entre los elementos de la ilustración y los contenidos representados (denotativa). En cinco de los libros analizados la relación con el texto principal es sinóptica, esto indica una fuerte tendencia a que la imagen y el texto formen una unidad indivisible.

Sobre las **etiquetas verbales** se puede mencionar que todas las imágenes tienen sus correspondientes etiquetas. Predominan las nominativas (cinco libros), que solo dan una breve información. Por otro parte, las etiquetas relacionales (cuatro libros) describen las relaciones entre los elementos de la ilustración; como lo explicitan Perales y Jiménez (2002) los textos explicativos favorecen mediante un efecto de concurrencia la comprensión y aprendizaje del contenido informativo de la ilustración.

Si bien la mayoría de los libros analizados proponen ejercicios-puzzles, solo dos plantean las soluciones, las que ayudan al estudiante a corroborar sus resultados.

Sólo un libro plantea problemas ricos en contexto, los cuales acercan a los alumnos a la vida cotidiana y permiten aplicar los conocimientos en diferentes situaciones.

Cabe destacar que se analizó un libro de 1969, que es todavía muy usado por los docentes debido al alto nivel científico. El mismo no presenta ilustraciones ni ejercitación.

Bibliografía

Galagovsky, I. R., Rodríguez, M. A., S. y Morales, L. F. (2003). Representaciones mentales, lenguajes y códigos en la enseñanza de Ciencias Naturales. Un ejemplo para el aprendizaje del concepto de *reacción química* a partir del concepto de *mezcla*. Enseñanza de las ciencias, 21 (1), 107-121.

Garrett, R. M. (1988). Resolución de problemas y creatividad: implicaciones para el currículo de ciencias. *Enseñanza de las Ciencias*, 6(3), pp. 224-230.

Perales, F. Javier y Jiménez, Juan de Dios. (2002). Las ilustraciones en la enseñanza-aprendizaje de las ciencias. Análisis de libros de texto. *Enseñanza De Las Ciencias*, 20 (3), 369-386.

12) Educación en Química

INTEGRACIÓN DE CONOCIMIENTOS BÁSICOS DE QUÍMICA ORGÁNICA.
UTILIZACIÓN DE NUEVAS HERRAMIENTAS DIDÁCTICAS.

María Daniela Rodríguez, Miriam Gladys Acuña, Teresa Genara Espinosa

Cátedra de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales,
Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552, Posadas-Misiones. CP 3300.
macuna@fceqyn.unam.edu.ar

Palabras clave: Didáctica, Química Orgánica, Enseñanza y aprendizaje.

La química es una ciencia mediante la cual se originan continuamente productos nuevos y modificados, gracias a ella nuestra calidad de vida aumenta cada día, se facilita más y sus avances tienen aplicación en prácticamente todas las ramas de la ciencia con que las que se está en contacto cotidiano, como son: la física, la biología, la botánica, la medicina, la genética, entre otras. Requiere de la abstracción y en general se la considera una ciencia muy difícil, tanto que, se construyeron una gran cantidad de mitos alrededor de su aprendizaje (Acuña y Lorenzo, 2015). Para facilitar su aprendizaje es necesaria la incorporación de estrategias de enseñanza que logren relacionar los conceptos con la naturaleza de la ciencia y situaciones de la vida cotidiana, contribuyendo a formar estudiantes competentes. En ese sentido, la utilización de problemas análogos sencillos que alienten la toma de decisiones y faciliten la transferencia de conocimientos mediante la cooperación e interacción entre pares, de manera tal que los estudiantes desarrollen compromiso con la tarea, suministrarán herramientas para afrontar situaciones inciertas que tienen grandes posibilidades de ocurrencia durante el ejercicio profesional (Acuña, Sosa y Valdez, 2012). Precisamente en la Licenciatura en Genética y el Profesorado Universitario en Biología, la Química será la base sobre la que el estudiante sustentará la pirámide de conocimientos necesarios para ejercer su profesión. En ese sentido, los docentes de la asignatura Química Orgánica ubicada en el segundo cuatrimestre del primer año del plan de estudios de ambas carreras de la Universidad Nacional de Misiones que adhieren a la concepción de la tarea de enseñar como compleja y abierta, decidieron adoptar estrategias de enseñanza que contemplen metas concretas y menos monótonas fomentando así la autogestión del estudiante. Los docentes plantearon cambiar las clases tradicionales y fomentar la consolidación de conceptos, el trabajo colaborativo y la transferencia de conocimientos que contribuyen a la comprensión y utilización en la resolución de problemas reales. Este trabajo presenta el impacto de la implementación de tres seminarios integratorios presentados una vez finalizado el desarrollo de los diferentes módulos del programa. Para ello se habilitaron en el aula virtual casos para al análisis en grupos de cuatro integrantes, con un plazo de respuesta de una semana, donde el docente está disponible en horarios de consulta fijados previamente. Aunque no obligatorios, suman puntos para la aprobación de la asignatura, y la modalidad se aplicó en 2015, 2016 y 2018. Entre las dificultades observadas se encuentran: establecer la relación entre conocimientos, el desconcierto de resolver una tarea que implica pensar sobre la marcha, la complejización, y la inexistencia de problemas similares.

Los resultados obtenidos fueron: a) en cuanto a la presentación de la resolución se observó una participación de los seminarios integratorios durante los años 2015 y 2016 mayor al 95 % para el primer seminario y que decayó al 60% en el tercero; mientras que, en el año 2018 el 78% realizó el primero y para el tercero sólo lo hizo el 15%. No fue posible establecer una correlación entre los estudiantes que las realizaron y los que promocionaron la asignatura debido a que, no fue obligatoria y su utilización se restringe a esta asignatura. b) la modalidad de trabajo de los seminarios no fue aceptada con facilidad, sin embargo, generó movilización en los estudiantes y despertó su interés; esto motivó a los docentes a buscar nuevas herramientas con las que trabajar los temas. Es así que, en este último año se trabajó desde la primera clase de trabajos prácticos en la elaboración de modelos moleculares, material que no está disponible en la cátedra, mediante la utilización de materiales sencillos como palitos de madera y esferas de telgopor. A partir de estos modelos elaborados en grupos de cuatro estudiantes, se explicaron las interacciones entre moléculas e inclusive los estudiantes utilizaron sus cuerpos: se asumieron como átomos y armaron diferentes estructuras e isómeros, representaron interacciones moleculares, acercando la ciencia a la vida real. Siempre el docente ejerce como gestor del proceso de enseñanza y aprendizaje, intercambiando los saberes, informado e instruyendo y dando consultas. Los estudiantes realizaron con entusiasmo las actividades con los modelos moleculares y les fue posible contextualizar los contenidos temáticos como lo mostraron durante sus intervenciones. Así mismo, en sus ponencias manifestaron que estas representaciones moleculares ayudaron a entender el número de electrones que puede compartir el carbono, el número de enlaces químicos que este puede formar, la longitud y el ángulo de los enlaces, ya que en la práctica, al estar armando sus estructuras, debieron distribuir átomos lo más separados posibles para simular las fuerzas de atracción y repulsión entre los mismos, fenómenos más difíciles de distinguir al dibujar en el pizarrón en dos dimensiones. Utilizaron posteriormente sus modelos para proponer estructuras y establecer centros quirales, los átomos prioritarios para denominar a los compuestos, entre otros. Esta herramienta didáctica, les facilitó la comprensión y el desarrollo de los problemas de las guías e incluso se permitió la utilización durante las evaluaciones. Un detalle importante para resaltar fue que los estudiantes del profesorado indicaron que la estrategia les sugería ideas para el momento en que realizaran sus prácticas docentes. Las actividades deberán ser ajustadas y sometidas a pruebas estadísticas, sin embargo, los cambios en la actitud de los estudiantes fueron significativos y los resultados alientan y motivan a los docentes a continuar con la estrategia de enseñanza.

Referencias

- Acuña, Miriam Gladys; Lorenzo, María Gabriela (2015). Factores asociados al rendimiento académico de los alumnos de Licenciatura en Genética de la Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Misiones, su relación con el aprendizaje de Química. *Educación en la Química en Línea* ISSN 2344-9683. 21(1), 54-60.
- Acuña, M.G, Sosa, N.M; Valdez, E.C. (2012). Innovando en los trabajos prácticos de Química Orgánica. Utilización del aprendizaje basado en problemas como estrategia didáctica. *Revista Avances en ciencia e Ingeniería*. EBS Publishing, La Serena-Chile. 2(1), 89-96. ISSN 0718-8706 version on line.
http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/

Educación en Química

SÍNTESIS Y ANÁLISIS DE PLÁSTICOS BIODEGRADABLES DESDE LA MIRADA DE LA QUÍMICA VERDE

Sandra A. Hernández^{1,2}, María Paula Peláez¹

¹Gabinete de Didáctica de la Química – Departamento de Química – Universidad Nacional del Sur – ²Instituto de Química del Sur (INQUISUR, UNS-CONICET). Av. Alem 1253, (B8000CPB) Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.
sandra.hernandez@uns.edu.ar

Introducción

La Química Verde, sustentable, sostenible o Green Chemistry, tiene por objeto prevenir la contaminación para preservar tanto la salud humana como el ambiente, promoviendo el diseño de procesos que reduzcan o eliminen el uso y generación de sustancias peligrosas, sin olvidar que el desarrollo sostenible es aquel que satisface las necesidades de la generación presente, sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras.

Los plásticos convencionales que se producen a partir de reservas fósiles de energía como el petróleo, son polímeros que perduran en la naturaleza por largos períodos de tiempo y por lo tanto se acumulan, generando así grandes cantidades de residuos sólidos. Si bien muchos de estos materiales pueden ser reciclados, este proceso produce grandes cantidades de sustancias tóxicas que afectan notablemente al ambiente. Frente a esta problemática y con el fin de equilibrar las necesidades de hoy en día con la protección del medio ambiente, surgen como una alternativa viable los plásticos biodegradables. Producidos a partir de fuentes renovables de energía, son materiales que los microorganismos (bacterias u hongos) pueden descomponer en corto tiempo generando agua, dióxido de carbono (CO₂) y otros biomateriales.

Con motivo de impulsar una formación universitaria que contribuya a la promoción de ciudadanos comprometidos con el ambiente, la sociedad, la calidad de vida y el desarrollo sostenible, se propone a los estudiantes de la asignatura “Química Verde y su enseñanza en la construcción de un futuro sostenible”, sintetizar películas biodegradables como alternativa a los plásticos convencionales. En tal sentido, se analizan los procedimientos de síntesis y se evalúan las características y las propiedades de dos polímeros naturales sintetizados a partir de sustancias de diferentes orígenes (vegetal y animal) tales como el almidón de papa y la gelatina, poniendo en consideración los doce principios de la Química Verde.

Desarrollo de la propuesta

A fin de promover habilidades experimentales de laboratorio, previamente a la síntesis del polímero biodegradable de origen vegetal, se realiza la extracción del almidón presente en una papa. Una vez seco y habiendo calculado el porcentaje de rendimiento del almidón obtenido se continúa con la síntesis del polímero biodegradable de origen vegetal a través de dos técnicas diferentes:

- ♦ La primera técnica (N°1) propone el calentamiento de una disolución que contiene almidón de papa y agua destilada, a la cual se le agrega glicerina como agente plastificante y vinagre para evitar la proliferación de hongos. Realizada la mezcla, se vuelca sobre caja de Petri y se deja secar al aire.
- ♦ La segunda técnica (N°2) utiliza como reactivos: almidón de papa, agua destilada, HCl 0,10M y glicerina. La formación de una mezcla homogénea se lleva a cabo por medio de un calentamiento a una temperatura aproximadamente de 110 °C durante 15 minutos. Consecutivamente, la neutralización de la mezcla obtenida se

realiza mediante el agregado de una disolución de NaOH 0,10 M. El secado de la solución en estufa a una temperatura estimada de 100°C durante una hora y media o al aire, permite la formación del film biodegradable de papa.

Se propone a los estudiantes analizar ambas técnicas desde el punto de vista de los doce principios de la Química Verde, debiendo justificar la elección de una ruta sintética, haciendo hincapié en cuáles principios se cumplen y cuáles no, en cada caso. La técnica elegida como más sustentable será la sugerida como vía de síntesis para el polímero natural de gelatina.

Una vez secos los polímeros naturales de papa y de gelatina, sintetizados por los estudiantes, se plantea comparar las propiedades de dichos films por medio de la observación directa y la experimentación. Las características sugeridas para el análisis son: aspecto, flexibilidad, sensación al tacto, resistencia, tiempo de degradación en tierra y comportamiento en agua fría, tibia y caliente y frente a sustancias jabonosas.

Resultados y discusión

Promoviendo el desarrollo del pensamiento integrador de los/as estudiantes se analizan detenidamente los materiales y reactivos necesarios en cada uno de los procedimientos de síntesis de polímeros biodegradables sugeridos a partir del almidón de papa; justificando cuál procedimiento sería más adecuado, teniendo en cuenta la definición y los principios de la Química Verde. En tal sentido, se realiza la valoración de alternativas junto con la capacidad de análisis por medio de las etiquetas, rótulos, pictogramas de los reactivos: HCl, NaOH, ácido acético (5%) y glicerina. Estas valoraciones permitieron aplicar tanto el conocimiento curricular como desarrollar el espíritu crítico desde el trabajo individual y en equipo.

Por medio de la comparación entre las dos técnicas se puede apreciar que la primera vía implica una síntesis química menos peligrosa tanto para los seres humanos como el medio ambiente; utiliza productos más seguros y de poca o ninguna toxicidad, aumenta la eficiencia energética y emplea materias primas renovables; respaldando de este modo varios de los postulados que propicia la Química sostenible.

A modo de conclusión

A través de las actividades realizadas los estudiantes fueron capaces de obtener polímeros naturales, analizar y comparar técnicas de síntesis de dichos films biodegradables desde los principios de la Química Verde y evaluar sus propiedades. Se pusieron en práctica competencias básicas y necesarias con vistas a un aprendizaje sustentable mediante la extracción de polímeros naturales y la realización y evaluación de los procedimientos sugeridos para obtener películas biodegradables de origen vegetal y animal. En este marco, se generaron espacios que permitieron tomar conciencia de la existencia de materias primas biodegradables, provenientes de fuentes naturales y reflexionar acerca de la demanda y dependencia de la sociedad respecto a los productos provenientes de recursos fósiles no renovables y contaminantes.

Bibliografía

- Morales Galicia, M. L.; Martínez, J. O.; Reyes-Sánchez, L. B.; Hernández, O. M. (2011). ¿Qué tan verde es un experimento? *Educación Química*, 22(3), 240-248.
- Hernández, S. A. y Zacconi, F. C. M. (2011). *Química de los productos naturales*. Bahía Blanca: Ediuns.
- Rubio-Anaya, M. y Guerrero-Beltrán, J. A. (2012). Polímeros utilizados para la elaboración de películas biodegradables. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 6, 173-81.

Sección: Educación en Química

**UNA MIRADA SOBRE LOS CONTENIDOS DE QUÍMICA DEL CICLO BÁSICO
ENTRE LA EDUCACIÓN POLIMODAL Y LA EDUCACIÓN SECUNDARIA
OBLIGATORIA.
EXPERIENCIA CUP**

Andrea Ciriaco^a, Norma Vergara^{ab}, Luz Arancibia^{ab}

^a Colegio Universitario Patagónico, ^b Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud. Universidad Nacional de la Patagonia, San Juan Bosco, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina. mail: andrea.ciriaco14@gmail.com

Palabras clave: articulación, aprendizaje significativo, contenidos, estrategias.

Objetivos:

- 1- Contribuir a la articulación entre el nivel de enseñanza medio y superior.
- 2- Presentar propuestas educativas que mejoren los procesos de enseñanza-aprendizaje de los contenidos básicos.

Fundamentación:

Para la realización del presente trabajo, se analizaron la Ley Federal de Educación N° 24.195, Ley de Educación Nacional N° 26.206, Proyecto Educativo Educación Polimodal del Colegio Universitario Patagónico (CUP), Diseño curricular de Educación Secundaria del CUP y los Núcleos de aprendizajes Prioritarios (NAP), Programas de espacios curriculares de Polimodal 2003, 2006 y 2009, Programas definitivos de espacios 2018. Desarrollo.

El Colegio Universitario Patagónico (CUP) ha sido creado en el año 1983 como unidad de investigación pedagógica de carácter innovador. Su diseño original incluía una distribución en tres orientaciones (Ciencias Físicas y Naturales, Humanidades y Ciencias Sociales y Comunicación, Arte y Diseño), esto permitió una relación con las diferentes carreras de las distintas facultades de la Universidad.

En la historia reciente de la educación argentina, al igual que todos los establecimientos educativos del país, el CUP ha tenido que atravesar la reforma educativa que se produjo al implementar la Educación Secundaria Obligatoria (ESO), y con ello adecuar los Contenidos Básicos Comunes de la educación Polimodal que se impartía en un grupo etario de jóvenes de entre 15 y 18 años a un Ciclo Básico Común cuyas edades oscilan entre los 11 y 15 años.

Esta adecuación impactó en todas las áreas del conocimiento y nuestro propósito es analizar algunos aspectos de la articulación de contenidos específicos de Química y las estrategias de enseñanza que nos permiten acercar éstos a los/las adolescentes del ciclo básico común, como también relevar la articulación de estos con el ciclo orientado y la educación superior.

Breve análisis de los contenidos:

Durante la implementación de la educación Polimodal los contenidos básicos de Química que se organizaban en dos años y entre ellos, en tres espacios curriculares, a saber: Del origen del Universo a la vida, Organismo humano, salud y ambiente y Energía y uso racional de los recursos. Según el análisis realizado en los programas definitivos de dichos espacios se observa que los grandes temas trabajados fueron: Estructura atómica- Introducción a los modelos atómicos actuales- Energía. Ciclos del carbono y del nitrógeno. Los enlaces químicos.



Actualmente los contenidos de Química para el ciclo básico se trabajan en un espacio curricular denominado Fisicoquímica con una secuenciación de contenidos gradual que se vinculan no sólo de manera vertical sino también en horizontal con otros espacios como Matemática, Biología, etc., a saber:

1er año: Materia: concepto. Propiedades intensivas y extensivas. Materiales: concepto y clasificación. Estados de agregación. Sistemas materiales. Reconocimiento de mezclas homogéneas y heterogéneas.

2do año: La estructura atómica. Ley Periódica de los Elementos Químicos. Las partículas subatómicas. Las relaciones entre la composición de la materia y su interacción con la energía.

3er año: Soluciones: identificación de componentes. Descripción cualitativa de una solución. Comprensión y expresión de mensajes científicos utilizando el lenguaje oral y escrito para definir soluto y solvente. La reacción química: Reconocimiento de sustancias y el concepto de molécula. Uniones químicas. Las manifestaciones de una reacción química. Lectura del lenguaje químico sencillo.

Estrategias de enseñanza:

Se han puesto en marcha una diversidad de estrategias de enseñanza centradas en el alumno y reorganización de los objetivos para lograr la formación de futuros ciudadanos que sepan desenvolverse de manera responsable, en un mundo que avanza científica y tecnológicamente, tomando decisiones y resolviendo problemas desde un lugar de respeto por el otro, por el entorno y por las futuras generaciones.

Conclusiones:

Realizado el análisis de los programas de espacios curriculares de Polimodal y ESO, llegamos a concluir que no se observan grandes cambios en los contenidos. Las diferencias surgen en las articulaciones (con Física, Biología y Geología en Polimodal y Física en ESO) y por otro lado, en la edad de los estudiantes con que se trabaja. Esto último nos ha llevado a analizar exhaustivamente de qué manera hemos adecuado la enseñanza de estos contenidos a este grupo etario en una enseñanza para todos, de jóvenes con trayectorias de vida diversas donde la diversidad cultural y social nos lleva a pensar en una educación en ciencias valorando las capacidades y que se generen espacios de comunicación e intercambio de ideas.

El mantener una línea coherente de trabajo entre los docentes de diferentes años (coordinación vertical) y áreas (coordinación horizontal) para no confundir, no encasillar los conocimientos como específicos de una materia, sostener los acuerdos y pensar en la capacidad de abstracción de cada etapa del desarrollo cognitivo de los chicos debe ser materia de discusión permanente.

Bibliografía:

BELTRAN, F. 1984. Algunas ideas sobre la metodología de la enseñanza de la Química. Editorial Magisterio del Rio de la Plata. BIXIO, C. 2002. Enseñar a aprender. Construir un espacio colectivo de enseñanza – aprendizaje. Santa Fe. Homo Sapiens Ediciones. 3º Edición

BLANCHARD-LAVILLE. C., FABLET, D. 2000. L'analyse des pratiques professionnelles. CAMILLONI, A, COLS, E. BASABE, L. Y FEENEY, S. 2007. El saber didáctico. Bs .As. Ed. Paidós SAICF.

PAPP, D. y ESTRELLA, J. 1996.-Historia de las Ciencias. Editorial Claridad.



**PROFESORADO DE EDUCACIÓN AGRARIA DE LA PROVINCIA DE BUENOS
AIRES; PERFIL PROFESIONAL**

Damian Lampert y Silvia Porro

CONICET - Universidad Nacional de Quilmes.

damian.lampert@gmail.com

Introducción

La Educación Agraria se encuentra incluida dentro de la modalidad de Educación Técnica Profesional y contenida en el marco de la Educación Secundaria Obligatoria Resolución 261/06 [1]. Entre los objetivos se encuentra promover el agregado de valor a la materia prima, la sustentabilidad económica y ambiental de las producciones, la cultura del trabajo, la producción de alimentos sanos y seguros, el empleo autogestivo, el emprendedorismo, el asociativismo y el cooperativismo como modelos de gestión del desarrollo rural y del arraigo, y el conocimiento, uso y aplicación correcta de las tecnologías apropiadas [2]. Esta se organiza en un ciclo básico de tres años y un ciclo superior de cuatro años de duración [3]. Dentro de cada ciclo, las asignaturas se dividen en cuatro campos: de la formación general (haciendo referencia a matemática, literatura, historia, geografía y otras materias humanísticas), de la formación científico tecnológica (biología, física, química y afines), de la formación técnica específica (ganadería, vivero, instalaciones rurales, agroalimentos, forrajes, entre otras) y de la práctica profesional.

Para los dos primeros campos, los títulos habilitantes se engloban dentro de las carreras de profesorado afines. Sin embargo, para los otros dos campos no existen en Buenos Aires carreras de profesorado habilitantes para el dictado de dichas asignaturas.

Metodología

Para conocer el título habilitante de los profesionales que están dictando las asignaturas de la formación técnica y de la práctica profesionalizante, se realizó un estudio utilizando el nomenclador de títulos y cursos de la Plataforma educativa de la Provincia de Buenos Aires (ABC, <http://www.abc.gov.ar/>) . Se ingresó al buscador para obtener información acerca de las materias que cada título de profesorado habilita a dictar en la educación técnica. Lo mismo se realizó para carreras profesionales no docentes afines al agro.

Resultados

En primer lugar, se encontró que no existe prácticamente en Argentina una formación inicial docente para la educación agraria, es decir, una carrera de profesorado en ciencias agrarias o afines. Una de las únicas universidades que cuenta con dicha carrera es la Universidad Nacional de Misiones, que otorga el título de Profesorado Universitario en Ciencias Agrarias. Asimismo, dicha provincia cuenta con Institutos terciarios que emiten títulos de profesorado de educación secundaria en enseñanza agraria.

Por otro lado, se encontró que existen más de 100 títulos habilitantes de carreras sin formación docente para el dictado de asignaturas de los campos mencionados. Dichos títulos abarcan desde carreras de grado como Ingeniería Agronómica, Ingeniería en Alimentos, Medicina Veterinaria, carreras de pre-grado como tecnicaturas superiores en alimentos, ganadería, producción, etc., y los mismos técnicos egresados de la educación agraria. Si bien cada título requiere de la formación pedagógica, aún hay muchos profesionales que no la realizan.

Discusión

Los resultados muestran que no existe un profesorado de educación agraria en la provincia de Buenos Aires y, prácticamente, tampoco a nivel nacional. Este tema fue una discusión de muchos años. Por un lado, para algunos lo correcto era una formación pedagógica posterior a una carrera de grado afín a la educación agraria [4]. Para otros, bastaba con solo la formación en el campo disciplinar [4]. Asimismo, también estaban aquellos que defendían una formación pedagógica y práctica docente posterior a la formación técnica del nivel medio [4].

Conclusiones y perspectivas futuras

Si bien existe una gran variedad de escuelas agrarias en la Provincia de Buenos Aires (405 en total) con una oferta de más de 5 asignaturas para cada año, aún no existe una carrera profesional destinada a cubrir dichas vacantes.

Como perspectiva futura se plantea el análisis de diferentes instituciones para conocer el perfil del profesorado de las mismas: ¿Cuentan con formación de grado o pre-grado?, ¿Tienen una formación pedagógica realizada?, entre otras preguntas.

Bibliografía

1. Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología. (2006). Resolución 261/06. Proceso de homologación y marcos de referencia de títulos y certificaciones de educación técnico profesional-ley de Educación Técnico Profesional N° 26.058. <http://www.bnm.me.gov.ar/giga1/normas/12352.pdf>.(Consultado el 9 de diciembre de 2018).
2. DGCyE. (2009). Resolución 88-09: diseño curricular Ciclo Básico Agrario.<http://servicios.abc.gov.ar/lainstitucion/organismos/eductecnicaprofesional/educacionagraria/default.cfm>. (Consultado el 9 de diciembre de 2018).
3. DGCyE. (2010). Resolución 875/10: diseño curricular Ciclo Superior Agrario.



4. <http://servicios.abc.gov.ar/lainstitucion/organismos/eductecnicaprofesional/educacionagraria/default.cfm>. (Consultado el 9 de diciembre de 2018).
5. Plencovich,MC. (2014). Deriva y diferenciación: las dos orillas. En Sistema educativo y educación agraria: deriva e inclusión(256). Buenos Aires: Ediciones Ciccus.

Sección: Educación en Química

EL pH Y SU INCIDENCIA EN EL CUIDADO DEL CABELLO: UNA TEMÁTICA DE INTERÉS PARA EL APRENDIZAJE DE LA QUÍMICA

María Alejandra Carrizo¹, Marta Barutti¹, Mariana Giménez², Inés Cayo³, Silvina Peloc¹

¹: Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta - Avda. Bolivia 5150, Salta, Argentina

²: Instituto de Educación Media "Dr. Arturo Oñativia", Universidad Nacional de Salta - Avda. Bolivia 5150, Salta, Argentina

³: Bachillerato Provincial N° 24 de Lozano - Alvarado S/N, Lozano, Jujuy, Argentina.

E-mail: acarrizo77@gmail.com

Introducción

Este trabajo forma parte de un proyecto de investigación que se propone la sistematización de experiencias y consolidación de un grupo de docentes-investigadores de nivel medio y superior, interesados en transitar un desarrollo profesional de carácter transformador, reflexivo, superador de enfoques pedagógicos tradicionales y generador en lo actitudinal de mayor interés en el aprendizaje de la Química, adecuándose a las necesidades, intereses, conocimientos y potencialidades de sus estudiantes [1].

En este marco, se abordan temáticas que invitan a interpretar situaciones problemáticas que son parte de la cotidianeidad. Se implementa la secuencia didáctica "pH y su incidencia en el cuidado del cabello", en la escuela de Educación Técnica N° 3141 (orientación técnico químico), con estudiantes de 3° año de la educación secundaria de la modalidad Técnico Profesional de Salta Capital y en 3° Año del Bachillerato N° 24 de Lozano, provincia de Jujuy. En ésta última institución, se trabajó en el marco de un proyecto interdisciplinario "Química y Arte en el cabello".

El objetivo de esta presentación es compartir una experiencia de enseñanza y aprendizaje de la Química desde la interpretación de situaciones cotidianas, como el cuidado del cabello a partir de un recurso didáctico innovador.

Metodología

A través de la metodología de investigación-acción, se implementaron en contexto áulico, actividades de enseñanza que problematizan fenómenos conocidos, privilegiando formas de trabajo participativas y socializadoras donde se desarrollan no sólo conocimientos y habilidades, sino también rasgos propios del sujeto (valores, afectos, conductas).

Los contenidos disciplinares que se abordaron fueron: sustancias, acidez y basicidad, electrolitos fuertes ácidos y básicos; pH: definición y escala, cálculo de pH para electrolitos fuertes, métodos para determinar medios (ácidos, básicos y neutros) y para medir pH, indicadores ácido-base; cabello: estructura, composición y enlaces químicos existentes; incidencia del pH en el cuidado del cabello.

Se promovieron trabajos investigativos e indagatorios grupales y la comprensión lectora de un recurso didáctico innovador, la revista *Química Cotidiana*, Vol. I "El pH y su incidencia en el cuidado del cabello" (elaborada por el equipo del proyecto). Ésta se caracteriza por sus ilustraciones variadas, redacción sencilla, información validada, conceptualizaciones disciplinares, presencia de historietas, color, diseño, formato amigable y de extensión media.

Las actividades realizadas con los dos grupos de estudiantes, atendiendo a la disponibilidad de material de cada institución, fueron: elaboración de escalas de pH con distintas sustancias de la vida cotidiana, mediciones de pH de champús y



acondicionadores de uso común, visualización con microscopio de muestras de cabello (con y sin productos de higiene y de cuidado del mismo, sometidas al efecto de planchita y buclera, sumergidas en soluciones de ácido clorhídrico y amoniaco).

Resultados – Conclusiones

Los objetivos propuestos en el diseño de la secuencia didáctica se alcanzaron satisfactoriamente, los/as estudiantes lograron interpretar y explicar claramente los contenidos disciplinares involucrados. Las actividades troncales fundamentalmente fueron el diseño experimental y el análisis de la revista. Respecto a lo experimental en un contexto exploratorio e indagatorio, promovió la elaboración de conclusiones a partir de fuentes observacionales que permiten interpretar fenómenos cotidianos en el marco de un modelo científico. En cuanto a la revista, favoreció la atención de los estudiantes ya que por sus características, motiva a la lectura comprensiva.

Con este enfoque los estudiantes de la escuela Técnica lograron comprender el comportamiento de soluciones iónicas ácidas y básicas de uso cotidiano, a partir de la interpretación de la naturaleza del soluto disuelto y su incidencia en el cuidado del cabello; identificaron experimentalmente soluciones ácidas, básicas y neutras midiendo pH y comparando esos valores con los cálculos teóricos.

Se evidencia que las actividades grupales generan producciones concretas ya que desarrollan la creatividad y facilitan las representaciones mentales de los modelos científicos abriendo mayores posibilidades para la internalización del conocimiento y las competencias científicas, de allí la variedad de producciones que se socializaron en la muestra institucional “Expo Quim 2018”.

Los resultados observados en los estudiantes del Bachillerato de Jujuy, son similares en cuanto a la interpretación de los contenidos conceptuales, afirmados éstos desde la vinculación de la Química con el Arte. El cierre del proyecto interdisciplinario se concretó con una muestra institucional de teñidos temporales de los cabellos de los/as alumnos/as, espacio que les permitió compartir y expresar la incidencia en el pH de determinados productos, la composición de los mismos además de la relación con aspectos artísticos. En este ámbito, manifestaron sus percepciones sobre la metodología aplicada: *“me gustó cuando se midió el pH a las sustancias, también me gustó usar el microscopio y me gustaría seguir investigando sobre estos temas”*, *“me asombró ver cómo cambia el cabello con tan sólo ponerlo en diferentes líquidos”*, *“este proyecto me gustó, me pareció muy interesante porque experimentamos con nuestros cabellos, los pusimos en varias sustancias, lo planchamos y lo rizamos, aprendí sobre mi cabello, cómo cuidarlo y con qué cosas se arruinan”*, *“ aprendí cosas que no sabía del champú, por qué mi pelo está dañado”*, *“me pareció interesante y llamativo lo que contenía la revista, muy buena experiencia y una muy buena forma de aprender Química”*

Este tipo de dispositivo que conecta la Química que se estudia en contextos áulicos con la que se observa en la vida diaria, nos invita a organizar la enseñanza y el aprendizaje de esta ciencia en torno a las explicaciones e interpretaciones de los procesos químicos que suceden a nuestro alrededor. Permite que los/as estudiantes disfruten hablando y haciendo ciencia, desarrollen actitudes científicas como la curiosidad, el espíritu crítico y adquieran conocimientos sobre aplicaciones de la Química en la vida cotidiana que favorecen la toma de decisión, valorando así la formación que se les brinda en la educación formal obligatoria [2].

Referencias

[1] Carrizo, M.A.; Torres, V; Giménez, M.; Farfán, R.; Peloc, S.; Cayo, I.; López, L.; Barutti, M. Una propuesta para el abordaje de la temática “reacciones químicas en la vida cotidiana” en el espacio curricular química de la educación secundaria. REQ XIII, 2018.

[2] Jiménez Liso, M.; Sánchez, M.; de Manuel, E. (2001). Aprender química de la vida cotidiana más allá de lo anecdótico. *Alambique* 28 (2), 53-62.

INICIACIÓN EN LA COMUNICACIÓN CIENTÍFICA: REDACCIÓN DE INFORMES DE LABORATORIO

María del Pilar Moralejo, Gustavo F. Silbestri, Mariana A. Vega e Ignacio López Corral

INQUISUR-CONICET; Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur,
Av. Alem 1253, B8000CPB Bahía Blanca, Argentina
pilarmor@criba.edu.ar

Sección 12: Educación en Química

Introducción

Una actividad propia del trabajo científico es la escritura, y como la comunicación escrita tiene la característica de la permanencia, es importante estimular esta competencia en los estudiantes universitarios para fomentar el desarrollo de la redacción especializada.

En particular, los trabajos prácticos de laboratorio se constituyen en una de las estrategias didácticas que contribuyen de manera significativa al aprendizaje de las ciencias experimentales (Bertelle *et al*, 2014), porque el estudiante aprende a trabajar de una forma ordenada, a usar equipos complejos, a planificar experimentos, a medir con cuidado y sistemáticamente, y, por último, a poner por escrito sus resultados y conclusiones de manera profesional (Martínez, 2004). Y es práctica habitual, después de realizar un experimento, la solicitud de elaboración de informes de laboratorios (Amieva, 2001), con el objetivo real de entrenar al estudiante en la redacción científica. Siendo necesario abordar la importancia de los informes en el aprendizaje de competencias comunicativas escritas durante el cursado de una carrera universitaria, y considerando la dificultad que esta tarea implica para los estudiantes ingresantes, el Grupo de Tutores del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur, en el marco del Sistema de Tutorías y en respuesta a solicitudes concretas expresadas por los propios estudiantes, decidió dictar un Seminario Taller sobre dicha temática.

Metodología

El Seminario Taller *¿Cómo redactar informes de laboratorio?* se desarrolló para dos cohortes de estudiantes, 2017 y 2018, que cursaron el primer año del plan de estudios de las Carreras de Licenciatura en Química, Profesorados en Química y Licenciatura en Ciencias Ambientales del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca (Argentina). En este trabajo se presenta la propuesta y el resultado del desarrollo de la misma.

Descripción de la propuesta

La modalidad organizativa se estructuró en forma de Seminario Taller, promoviendo la toma de apuntes, el trabajo en grupo, la defensa oral del trabajo realizado, la autoevaluación y la autocrítica.

En un primer momento del encuentro, se explicó a los estudiantes participantes qué es un informe; qué partes lo componen: portada, introducción, objetivos, metodología, cálculos y resultados, observaciones, conclusiones, normas de seguridad y referencias bibliográficas; qué usos tiene, qué tipo de datos debe necesariamente informarse, y las reglas de estilo que se utilizan.

A continuación, se planteó la siguiente incógnita: *¿cómo se redacta un informe?*, y se presentó a los participantes la receta de una torta de manzanas como analogía de un

trabajo práctico de laboratorio donde se desarrolla una reacción química. Dado que la acción de cocinar implica la modificación total o parcial de los alimentos, esta acción cotidiana y conocida por los estudiantes permite fortalecer su apreciación desde un punto de vista menos teórico, mayoritariamente experimental. Se representó así la propuesta de trabajo en el laboratorio desde una perspectiva más familiar, facilitando la correcta percepción de las diferentes partes que presenta la realización del experimento, la recopilación de datos, los cálculos, la reflexión sobre lo observado y la redacción de una conclusión, para la elaboración de un posterior informe. Haciendo uso de esta analogía se presentaron a los estudiantes dos modelos de informes realizados por supuestas comisiones de trabajo: el primero de ellos (Figura 1) presentaba errores en cuanto a la presentación externa: formato, composición y tipo de letra.

Asignatura: Tutorías
Comisión N° 1: Valenzuela, Ignacio; Vega Mariana

Torta de manzanas

Objetivo: Obtener un producto comestible a partir de la incorporación de una fruta a una receta clásica.

Introducción
La manzana es una fruta pomácea comestible, que tiene aplicaciones medicinales, cosméticas y comestibles. Algunas recetas adaptadas a su consumo son postres dulces; ensaladas; puré; diferentes tipos de bizcochos o tortas; acompañando distintos tipos de carnes.

MATERIALES
2 TAZAS DE HARINA LEUDANTE
1 TAZA CASI LLENA DE AZÚCAR
2 HUEVOS
1 POCILLO DE ACEITE
2 MANZANAS (RALLADAS O EN TROZOS)
LECHE, CANTIDAD NECESARIA
BOL
FUENTE PARA HORNO
TAZA DE 250 ML




Figura 1. Primer modelo de informe

Los alumnos debían realizar un listado de observaciones correspondientes a posibles errores o incoherencias que llamaran su atención.

Posteriormente se presentó el segundo modelo de informe (Figura 2) donde se cumplían todas las reglas de estilo para la redacción de un informe de laboratorio químico.

Asignatura: Tutoría
Bahía Blanca, 16 de Noviembre de 2017
Comisión N° 1: Valenzuela Ignacio
Vega Mariana

Torta de Manzanas

Objetivo: Obtener un producto comestible a partir de la incorporación de una fruta a una receta clásica.

Introducción
La manzana es una fruta pomácea comestible, que tiene aplicaciones medicinales, cosméticas y comestibles. Algunas recetas adaptadas a su consumo son postres dulces; ensaladas; puré; diferentes tipos de bizcochos o tortas; acompañando distintos tipos de carnes.

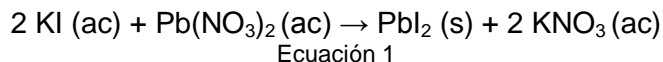
Materiales

• 2 tazas de harina leudante	• Leche, cantidad necesaria
• 1 taza casi llena de azúcar	• Bol
• 2 huevos	• Fuente para horno
• 1 pocillo de aceite	• Taza (250 mL)
• 2 manzanas (ralladas o en trozos)	

Figura 2. Segundo modelo de informe

Luego se planteó una segunda actividad, en la que se simulaba el desarrollo de un trabajo práctico de laboratorio a partir de una reacción de precipitación, con la posterior elaboración de un informe que siguiera las pautas propuestas.

Se presentó el plan de trabajo correspondiente a dicha reacción, y se mostró la experiencia a realizar a través de un video. En el mismo, se observó que, a partir de disoluciones de yoduro de potasio y nitrato plumboso, ambas incoloras, se forma un precipitado de yoduro plumboso (PbI_2) de intenso color amarillo (Ecuación 1):



Antes de observar el video, se recomendó a los estudiantes que tomaran los apuntes necesarios para la posterior redacción del informe. La elección de esta actividad se basó en la necesidad de presentar una experiencia de laboratorio concisa, de fácil visualización y de corta duración (tres minutos), con escasa dificultad para la comprensión, y que desarrolle cambios notables.

Finalizada la experiencia, los estudiantes, formando comisiones de dos personas, tuvieron un lapso de cuarenta minutos para elaborar el informe. Seguidamente se efectuó la puesta en común, donde cada comisión detalló las consideraciones realizadas al momento de la redacción, de modo de evaluar sus aciertos y errores a partir del consenso surgido luego de la discusión con todos los participantes. Para finalizar la actividad, se presentó un modelo de informe propuesto por los Tutores, donde se destacaron nuevamente los aspectos importantes a considerar.

Resultados y Discusión

Los estudiantes han participado activamente en ambas ediciones de realización del Taller, siendo más numeroso el grupo que participó en la primera oportunidad. En ambos casos los participantes han podido desarrollar con éxito todas las actividades propuestas, con suficiente tiempo para reflexionar sobre el tema, organizar sus ideas y llevar a cabo las tareas presentadas, propiciando el trabajo en equipo. Asimismo, durante la elaboración del informe, los estudiantes han contado en todo momento con el asesoramiento de los Tutores docentes y los Tutores pares, quienes los han orientado para que construyan las asociaciones adecuadas entre observación e interpretación, como así también para que incorporen terminología científica específica en su producción escrita.

Conclusiones

Los informes constituyen un poderoso medio didáctico frente al trabajo experimental, ya que su elaboración se vincula con los procesos de concientización de los aprendizajes logrados y de las acciones técnicas llevadas a cabo.

En este trabajo se relató la implementación de un entorno colaborativo en el que los estudiantes puedan reflexionar acerca de la importancia de la correcta elaboración de informes de laboratorio. Los participantes pudieron trabajar activamente sobre esta premisa e incorporar nuevos conocimientos, con el propósito de comenzar a desarrollar la competencia comunicativa escrita específica, que todo profesional necesitará en su futuro campo de acción, bajo el entendimiento de que el conocimiento científico y tecnológico requiere un lenguaje y una expresión precisos, claros y directos.

Referencias bibliográficas

- Amieva, R.L. (2001). Elaboración de informes en la enseñanza de la Ingeniería. Gabinete de Asesoramiento Pedagógico. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Río Cuarto.



- Bertelle A., Rocha A., Domínguez Castiñeiras J.M. (2014). Análisis de las discusiones de los estudiantes en una clase de laboratorio sobre el equilibrio químico. Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias 11(2), 114-134.
- Martínez, E. (2004). ¿Cómo se escribe un informe de laboratorio? 1° ed. Buenos Aires. Eudeba.

Sección: Educación en Química

**ABORDAJE EXPERIMENTAL DE UNA TEMÁTICA DE INTERÉS: PRESENCIA DE
CALCIO Y MAGNESIO EN HOJAS DE COCA**

Luciana Britos¹, Marcelo Jurado¹, Rodrigo Rodríguez¹, Alejandro Wierna¹,
Violeta Torres², María Alejandra Carrizo¹, Ramón Farfán¹

¹: Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta -
Avda. Bolivia 5150, 4400 - Salta, Argentina. ²: Colegio Secundario N° 5080, 4400 -
Salta, Argentina. E-mail: rfarfan05@gmail.com

Introducción

El presente trabajo se enmarca en un espacio de articulación entre nivel medio y universitario al abordar situaciones problemáticas reales con estudiantes del Dpto. de Química de la UNSa, como etapa de inicio de los mismos en investigación científica y ejercicio de la docencia (alumnos auxiliares y adscriptos). Las actividades suponen la aplicación de técnicas de Química Analítica que exigen rigor, precisión y organización de la tarea. La temática de interés se corresponde con tópicos dispuestos en los Diseños curriculares Jurisdiccionales de Educación Secundaria.

Vincular la enseñanza de la Química con una temática de conocimiento cotidiano promueve el trabajo colaborativo, el razonamiento crítico y la reflexión continua.

La coca (Erythroxylon coca), es una planta originaria de Sudamérica, sus hojas jugaron un papel importante en las vidas de pueblos andinos por miles de años; utilizadas como recursos nutricionales, medicinales y psicoactivos; además de expresión de amistad y forma de pago por retribución de servicios [1].

La extracción por succión del jugo de las hojas (coqueo) y su ingestión como infusión son prácticas cotidianas de los habitantes de distintos estratos sociales en provincias como Salta, Jujuy y Tucumán. El calcio y el magnesio, de gran importancia en nuestro organismo, son dos de los componentes de la coca.

Objetivos

- Desarrollar competencias de investigación y comunicación en Química con la incorporación de conocimientos vinculados a tradiciones de relevancia social.
- Determinar la cantidad de Ca y Mg que puede ingresar al organismo con distintos tipos de consumo doméstico de hojas de coca observando la correlación existente entre extracción y pH.

Metodología

Mediante trabajo colaborativo se seleccionaron las técnicas de extracción analíticas para abordar y resolver experimentalmente la determinación de calcio y magnesio a través de las hojas de coca.

A partir de 50 gramos de hojas de coca adquiridas en un comercio, se tomaron cinco masas conocidas de estas hojas, sometidas luego a distintos procesos de extracción en medios acuosos (ácidos y alcalinos); la primera masa se coloca en una cápsula de porcelana y se calcina hasta cenizas, luego de enfriar se disuelven éstas en HNO₃(c), la solución resultante se lleva a volumen en un matraz de 100 mL [muestra 1, (M1)]. La masa 2, se coloca en un vaso de precipitados, se agregan 50 mL de agua, se calienta a ebullición durante media hora, luego de enfriar se lleva a volumen en un matraz de 100 mL (M2). Para la muestra 3, se repite la metodología anterior pero con el agregado de 0.5 g de bicarbonato de sodio y se lleva a volumen. Para la muestra 4, se coloca idéntica masa de hojas de coca en la boca y por succión (coqueo) durante una hora, se extrae con la saliva, la cual se recoge y se lleva a volumen en un matraz. Con

la masa 5 se repite la metodología de M4 con el agregado de 0.5 g de bicarbonato de sodio comercial (M5)

Las muestras se llevan a un equipo de absorción atómica para el análisis de iones Ca y Mg; simultáneamente se prepara una curva de calibración con soluciones patrón de estos iones en relación con los datos de bibliografía sobre concentraciones de calcio y de magnesio en vegetales.

Posterior al análisis de los valores obtenidos y la determinación de las conclusiones más importantes, se encomendó a algunos miembros del equipo una serie de actividades destinadas a desarrollar otras competencias para la comunicación de la información en una publicación ilustrada (revista de divulgación científica), que se utilizará como recurso para la incorporación de la temática en proyectos interdisciplinarios en el nivel secundario asociando los resultados experimentales con la función de la coca en la sociedad actual de nuestra provincia, los mitos y las tradiciones.

Resultados y Conclusiones

Los resultados determinados para $[Ca^{2+}]$ y $[Mg^{2+}]$ se muestran en Tabla. En la extracción por disgregación ácida de las cenizas se observan cantidades mayores de ambos analitos, disminuyen sensiblemente en la extracción como infusión y en la extracción por medio de la saliva de la boca.

Muestras Analitos	M ₁ (Disgregación ácida)	M ₂ (Infusión)	M ₃ (c/NaHCO ₃)	M ₄ (Extracto en saliva)	M ₅ (c/NaHCO ₃)
$[Ca^{2+}]$	338,5	116,6	99,46	145,13	165,1
$[Mg^{2+}]$	282,5	143	110	81	119

Tabla: Resultados de la determinación de $[Ca^{2+}]$ y $[Mg^{2+}]$ en mg/100g de masa seca

Respecto al efecto del agregado de bicarbonato, se observa un pequeño aumento de Ca y Mg en la extracción por succión bucal (coqueo clásico), lo que justifica y corrobora su utilización en dicha práctica, no solo por la extracción de Ca y Mg sino también por el aumento de la extracción de otros componentes activos en la hoja de coca.

El agregado de bicarbonato en la infusión provoca la disminución de las cantidades de los analitos; como no es práctica habitual, no influye en los resultados.

Consideramos que existe un aporte mínimo complementario de Ca y de Mg al organismo en el consumo de una infusión de coca y de la práctica del coqueo, mejora con el uso de bicarbonato de sodio, aunque la ingesta de sodio está contraindicada [2]. La incorporación de problemas de la realidad cotidiana para el aprendizaje de la química, conlleva formular preguntas estimulantes, implicarse en la búsqueda de soluciones y experimentar la satisfacción de encontrarlas [3]. Los resultados, motivaron el aprender y enseñar desde otro enfoque, favoreciendo la adquisición de habilidades y competencias personales y profesionales tanto de docentes como de alumnos.

Referencias

- [1] Plowman, T. (1979). Botanical Perspectives on Coca. *Journal of Psychedelic Drugs* 103, Vol. 11(1-2) Jan-Jun, pp 03-116
- [2] Penny, M.E., Zavaleta, A.; Lemay, M.; Liria, M.R. y otros (2009). ¿Pueden las hojas de coca contribuir a mejorar la nutrición de la población Andina?, *Food and Nutrition Bulletin*, Vol. 30 (3).
- [3] Sanmartí, N. y Márquez, C. (2017). Aprendizaje de las ciencias basado en proyectos: del contexto a la acción. *Ápice. Revista de Educación Científica*, 1(1), 3-16. DOI: <https://doi.org/10.17979/arec.2017.1.1.2020>.



Sección: Educación en Química

EVALUACIÓN DE LA COMPETENCIA CIENTÍFICA MEDIANTE UNA SECUENCIA DIDÁCTICA EN EL CONTEXTO DE UNA CONTROVERSIA: LA MINERÍA.

L. M. Eisenack, J. M. Raffaelli, M. C. Tiburzi

Departamento de Química General e Inorgánica. Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas - Universidad Nacional del Litoral. Ciudad Universitaria, Paraje El Pozo, Santa Fe (CP3000). leisenack@rectorado.unl.edu.ar

Las secuencias de enseñanza-aprendizaje basadas en contextos de la vida diaria se configuran como una posible vía adecuada para el desarrollo de la competencia científica (Cañas y Martín-Díaz, 2010). Desde este enfoque se entiende que el contexto elegido juega un papel fundamental en las distintas etapas que conforman el proceso de enseñanza. Las situaciones y problemas procedentes del contexto pasan a constituir el eje central que guía y estructura toda la secuencia (Blanco, España y Rodríguez 2012). La evaluación por competencias debe partir de situaciones-problemas que obliguen al estudiante a intervenir para resolverlas, en las que a partir de diferentes situaciones contextualizadas el alumno sea capaz de emplear y aplicar el conocimiento aprendido (Arnau, 2009).

La secuencia didáctica debe incluir diversas actividades, procurando la puesta en juego de las tres sub-competencias específicas definidas por PISA (OCDE, 2017), que permitan entender y participar en debates críticos sobre temas de ciencia y tecnología.

El objetivo de este trabajo es evaluar el desarrollo de la competencia científica de estudiantes universitarios de Química Inorgánica mediante una secuencia didáctica (en plataforma Moodle), basada en la controversia socio-científica: "Minería en la Argentina".

Desde esta perspectiva, se diseñó e implementó una secuencia sobre el tema "Minería del Oro en Argentina" en la asignatura Química Inorgánica perteneciente al primer año de las carreras de Bioquímica, Licenciatura en Biotecnología, Licenciatura en Saneamiento Ambiental y Licenciatura en Higiene y Seguridad en el Trabajo, de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional del Litoral (FBCB-UNL). Participaron de la actividad 46 estudiantes de los cuales 40 realizaron la totalidad de la propuesta. La temática permitió abordar una cuestión actual y sumamente controvertida, que requiere poner en juego la capacidad de discernir entre posibles riesgos y beneficios de la aplicación de nuevas tecnologías interpeladas por el conocimiento científico.

La propuesta didáctica consistió en siete actividades secuenciadas en tres etapas, utilizando la plataforma Moodle, tendiente al desarrollo de las sub-competencias científicas. Una vez presentado el tema metales y sus aplicaciones a diversos entornos, se propuso a los estudiantes el abordaje de los contenidos desde la controversia citada. La misma se basó en actividades de lectura de materiales, visualización de infogramas y videos sobre distintas perspectivas del tema, discusiones en foros y resolución de preguntas de opción múltiple. En todos los casos, se realizó un seguimiento y guía a los estudiantes según la necesidad y desenvolvimiento de cada uno.



En una primera etapa se realizaron actividades de lectura y discusión en foro. La participación fue activa por parte de todos los estudiantes, presentando además diversos aportes, tales como webs, pdf y videos; como respaldo a los argumentos volcados. De esta forma se entendió que los estudiantes disponían de cierto grado de desarrollo para explicar fenómenos científicamente, mediante la elaboración de hipótesis y explicación de las implicancias del conocimiento científico para la sociedad.

En la segunda etapa, se trabajó sobre la producción minera en Argentina y el mundo, los metales extraídos en canteras de la Argentina y los usos o destinos de los mismos, desarrollando nuevamente las competencias “Explicar fenómenos científicamente” mediante la aplicación del conocimiento científico apropiado e “Interpretar datos y pruebas científicamente” por el análisis e interpretación de datos para la obtención de conclusiones apropiadas.

La tercera etapa propuso actividades que permitían desplegar las capacidades para identificar y distinguir posibles preguntas que permitían la identificación de modelos explicativos, la capacidad de recordar y aplicar el conocimiento científico para proponer maneras de explorar científicamente una cuestión y luego analizar e interpretar datos que permitan sacar conclusiones apropiadas.

Las actividades de cada etapa fueron valoradas de manera cualitativa bajo el criterio de “óptimo”, “bueno” o “escaso” según el grado de respuesta alcanzada agrupados como el 75% o más, entre 45% y 74% y no más de 44% respectivamente. En función de las respuestas de los estudiantes se puede verificar que la amplia mayoría alcanzó de manera óptima o buena las capacidades para el desarrollo de la competencia científica expresada por PISA; aunque si se identifican algunas dificultades al momento de realizar planteos de reacciones químicas o interpretación de estructuras.

Podemos concluir que, una secuencia de actividades basada en cuestiones socio-científicas brinda a los alumnos la posibilidad de alfabetización científica que les permita participar activamente de los debates y tomar posición fundamentada respecto al tema en cuestión. Para ello, la actividad debe dar al alumno oportunidad de acceso a los conceptos científicos en el contexto de las problemáticas reales de la sociedad, permitir la realización de juicios de valor sobre las diferentes posturas y ser flexible en cuanto a los abordajes, que muchas veces se alejan de los contenidos específicos de la asignatura en cuestión. En este sentido, la secuencia de actividades basada en “La Minería en la Argentina” presenta una problemática compleja, vinculada con los contenidos de la asignatura “Química Inorgánica”, que brinda a los alumnos la posibilidad de debate, conexión de la actividad científica con valores, posturas ético-morales y la puesta en juego de las competencias científicas.

Referencias

Arnau L. (2009) La complejidad de la evaluación de competencias. Aula de Innovación Educativa, 180, 33-36.

Blanco A., España E., Rodríguez F. (2012) Contexto y competencia científica. Alambique. Didáctica de las Ciencias Experimentales, 70, 9-18.

Cañas A., Martín-Díaz M.J. (2010) ¿Puede la competencia científica acercar la ciencia a los intereses del alumnado? Alambique. Didáctica de las Ciencias Experimentales, 57, 80-87.

OCDE (2017) PISA 2017. Marco de evaluación y de análisis de Pisa para el desarrollo. Lectura, matemáticas y ciencias. Capítulo 4. Versión preliminar - © OCDE 2017. Recuperado de: www.oecd.org/publishing/corrigenda

Sección: Educación en Química

ELABORACIÓN DE SLIME: UN TALLER EXPERIMENTAL PARA INTEGRAR CONOCIMIENTOS DE QUÍMICA EN EDUCACIÓN SECUNDARIA

Ma. Alejandra Carrizo^{1*}, Marta E. Barutti¹, Valeria Renfijes¹, Andrea Salba Chilo¹, Analía Quispe¹

¹: Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta - Avda. Bolivia 5150, 4400 - Salta, Argentina.

*E-mail: acarrizo77@gmail.com

Introducción

En el marco de Práctica de la Enseñanza de la Química, espacio curricular del último año de la carrera de Profesorado en Química (UNSa) se llevan a cabo entre otras acciones, trabajos colaborativos entre las/os docentes en formación (practicantes). En el periodo lectivo pasado, cursaron la asignatura tres estudiantes que realizaron parte de sus prácticas individuales en instituciones de Educación Secundaria de gestión estatal, ubicados en zonas periféricas y céntricas de la ciudad de Salta.

En función de las temáticas acordadas con docentes co-formadores y la Cátedra de Práctica, surgió de una estudiante la iniciativa de trabajar con la elaboración un producto polimérico que actualmente tiene gran difusión entre niños y adolescentes, el slime (masa elástica y pegajosa). Se diseñó una propuesta de taller experimental en el marco de la enseñanza de la Química en contexto [1] relacionando la temática con la vida cotidiana actual y evidenciando la presencia de la química en aquello que nos rodea.

Objetivos

- Proponer la aplicación de recursos y complementos didácticos innovadores para el aprendizaje de saberes prioritarios y emergentes, generando interés y motivación en los estudiantes de educación secundaria.
- Sugerir el taller experimental del slime como estrategia didáctica en contexto para comprender, integrar y afianzar conceptos teóricos de química.

Metodología

El taller fue implementado en 5º Año Educación Secundaria, Orientación Economía y Administración (Institución A) y 2º Año de Ciclo Superior, Escuela de Educación Técnica, Especialidad Química (Institución B).

En la Institución A, los alumnos solo tienen el espacio curricular de Química en 2º Año (3 hs cátedra) y 5º año (4 hs cátedra) por lo que fue necesario hacer una revisión profunda de los prerrequisitos necesarios abarcando los tres niveles de interpretación de la Química. La temática abordada a través del Taller fue hidrocarburos y polímeros entre otros, en correspondencia con los núcleos de aprendizajes prioritarios [2] *Eje-en relación con las propiedades, estructura y usos de los materiales: La explicación y predicción de propiedades de sustancias y materiales de interés en la vida diaria y/o de relevancia científico-tecnológica (utilizando los diferentes niveles de descripción de la materia –macro, micro y submicroscópico– y modelos científicos escolares, tales como el de enlaces químicos, el de geometría molecular y el de interacciones intermoleculares.*

En la Institución B, el Taller se concretó en la asignatura Química Inorgánica; al ser estudiantes que egresan como técnicos químicos, los conocimientos en esta disciplina se notaron más fortalecidos, sobre todo en lo procedimental, aunque fue necesario también un espacio para la revisión de contenidos conceptuales. Las temáticas

abordadas fueron: boro, usos de sus compuestos, explotación del bórax en la provincia de Salta y valoración de los recursos naturales del NOA (acorde a lo dispuesto en Estructuras Curriculares de la Educación Técnico Profesional correspondiente a la educación secundaria de la Provincia de Salta)

Para la ejecución del taller se plantearon tres etapas:

- Inicio.- Organización grupal/lectura y análisis de la propuesta del taller experimental/reconocimiento de materiales.
- Desarrollo.- Ejecución del taller con orientación docente/elaboración del informe correspondiente.
- Cierre (Puesta en común).- Exposición de los diferentes modelos de slime obtenidos resaltando el fundamento químico en el enunciado de sus propiedades.

La consigna de trabajo fue abierta, basada en la elaboración grupal de un slime innovador, utilizando la creatividad, en el que podían incorporar diversos materiales, los básicos como adhesivo vinílico, agua, bórax y colorantes; y otros como jabón Ariel, espuma de afeitar, fécula de maíz (probados previamente por las docentes en formación).

Resultados

La Institución A carece de laboratorio de ciencias, por lo que se implementó el taller, sin inconvenientes, en las aulas de dos divisiones de 5º Año, coordinados cada uno por una practicante. Cada grupo obtuvo su respectivo slime, producto de la intervención de todos sus integrantes. En esta institución, por la valoración que alumnos, docentes y autoridades le dieron al taller experimental, éste fue seleccionado para ser presentado en dos instancias de Feria de Ciencias, tanto institucional como inter-institucional (Mega Exposición Secundaria 2030) donde los estudiantes tuvieron la posibilidad de mostrar a los visitantes (pares, docentes, autoridades ministeriales) la reconstrucción de saberes adquiridos.

En la Institución B, el taller se ejecutó en el laboratorio de Química Inorgánica. Los resultados fueron muy satisfactorios, motivo por el cual también fue seleccionado para representar al curso en la "Expoquim 2018", espacio institucional de exposición de trabajos de investigación y experimentación; abierto a estudiantes, docentes e investigadores en áreas científico-tecnológicas, de nivel medio y superior, y público en general.

Dado el impacto provocado por la elaboración del Slime en relación con conceptos químicos y, para compartir experiencias, las alumnas practicantes con orientación del equipo docente de la Cátedra, elaboraron un material didáctico, en formato revista impresa (fig.1) donde se detallan metodología utilizada, materiales necesarios, diferentes opciones para la obtención del slime así como las precauciones y medidas de seguridad que se deben considerar en las diferentes etapas y en los reactivos empleados.



Fig.1. Tapa de revista

Conclusiones

Estas acciones llevadas al aula por docentes en formación, resultan significativas tanto para sus destinatarios como para los co-formadores, quienes se ven inspirados y motivados a repetir estas prácticas, a proponer y coordinar clases experimentales relacionadas con la vida cotidiana. Es de destacar la importancia de la articulación escuela-universidad para ofrecer experiencias educativas contextualizadas y cercanas a la vida de los/las estudiantes, abordando tópicos determinados desde distintas perspectivas.

Asimismo, la participación en actividades científicas escolares o extraescolares como ferias de ciencias, aportan a una formación científica básica de los estudiantes al socializar sus saberes dado que exponen públicamente los productos elaborados,



efectúan demostraciones y expresan con mucha seguridad fundamentos químicos involucrados, pensamientos, sentimientos, hechos y opiniones.

Referencias

[1] Caamaño, A. (2011) Enseñar Química mediante la contextualización, la indagación y la modelización. Alambique Didáctica de las Ciencias Experimentales, núm. 69, pág. 21-34.

[2] Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología. (2012). Consejo Federal de Cultura y Educación. Núcleos de Aprendizajes Prioritarios (NAP) para 1° y 2°/2° y 3° año del Ciclo Básico Orientado de Educación Secundaria. Ciencias Naturales. Buenos Aires, Argentina.

EL VÍDEO COMO RECURSO PARA EL APRENDIZAJE DE LA CIENCIAS Y LA ARTICULACIÓN INTERNIVELES

Sección: Educación en Química

Marcelo Gómez^{1y3}, Nancy Edith Saldís¹, Carina María Colasanto^{1y2}, Claudia Carreño²
Estudiantes: Greta Jose¹, Tamara Bustamante¹, Agustina Casas¹, Silvana Barros¹.

¹ Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales - Universidad Nacional de Córdoba.
Av. Velez Sársfield 1600. Córdoba. Argentina. nanciesaldis@yahoo.com.ar

² Facultad Regional Córdoba, UTN. Maestro López s/n. Córdoba. Argentina.

³ Colegio Nacional de Monserrat. Obispo Trejo 294, Córdoba. Argentina.

1. Introducción

El ingreso y la permanencia de los estudiantes en la universidad están determinados por múltiples factores de muy variado origen. Para Luchetti (2007), una articulación refiere al enlace entre partes distintas entre sí, pero a la vez formando parte de un todo. En el caso de la articulación entre la educación media y la universitaria las dos forman parte de un todo denominado "sistema educativo", pero cada una de ellas es distinta en sus funciones, especificidades y relaciones; aunque pueden y deben ser articuladas entre sí para generar que la educación, como tal, tenga sentido propio y otras perspectivas. Si bien la articulación educativa requiere de una política de Estado, es posible encontrar esfuerzos aislados de docentes preocupados por este proceso. El equipo de investigadores que presenta este trabajo coincidiendo con Álvarez y Dávila (2005), observaron que los egresados del nivel medio, ingresantes a la universidad, muestran en general, una limitada capacidad para la interpretación de fenómenos físicos y químicos, y para la comprensión de gráficos y modelos matemáticos.

Dubois y Cortés (2005) argumentan que la tecnología no puede entenderse si se analiza en forma aislada de los procesos de interacción social, y afirman que los dispositivos electrónicos, así como las TIC, no deben ser percibidos sólo como soportes técnicos de las actividades cotidianas, pues representan nuevos lenguajes para el entendimiento humano, útiles para compartir y generar experiencias de aprendizaje. El desafío fue desarrollar materiales didácticos que apuntalen la articulación de la escuela media con la universidad; vídeos y animaciones que permiten a los alumnos visualizar conceptos científicos abstractos adquiriendo los conocimientos necesarios para completar su formación.

El objetivo del estudio fue diseñar, aplicar y evaluar herramientas informatizadas para el aprendizaje de la ciencia fortaleciendo la articulación entre nivel medio y universidad. Entre los objetivos particulares se planteó diseñar y producir elementos multimedia para la enseñanza de contenidos y lograr un aprendizaje autónomo. Los usuarios fueron estudiantes del último año del nivel medio del Colegio Nacional de Monserrat (CNM) y del primer año de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales (FCEFN) de la UNC.

2. Materiales y métodos

Se diseñaron: a) Diez clases teóricas explicativas de Análisis Matemático de 9 a 10 minutos referidas a circunferencia, parábola e hipérbola en las que se prepararon contenidos didácticos, espacios físicos considerando la acústica del lugar, iluminación

y contraste. Luego se procedió a la filmación de la explicación del profesor de clases, utilizando cámaras semi profesionales en full HD y edición informática del vídeo para facilitar su publicación. Las exposiciones se realizaron con vocabulario sencillo y acorde al nivel de los estudiantes en formato simple. b) Tres vídeos cortos de 59 segundos de duración relacionados a usos de material de laboratorio grabados con la cámara de un teléfono celular y procesados con Movie Maker. Las tareas fueron elaboración del guión, preparación de materiales y filmación de escasa duración a los efectos de permitir su alojamiento en Instagram. c) Dos vídeos animados referidos a Electroquímica y Equilibrio Químico de 4 y 5 minutos que se realizaron utilizando el programa After Effects y Premiere para el diseño de las imágenes. Se consideraron personajes simpáticos con movimientos simples; al respecto se les seleccionó un nombre fantasía que pudiera ir creciendo en edad del mismo modo que la complejidad de los contenidos presentados. El guión fue redactado incluyendo contenidos, materiales, imágenes, teniendo en cuenta el nivel académico de los usuarios.

Los criterios orientadores fueron motivacionales (que pudieran responder a los intereses del estudiante, atractivos, retadores, que inviten la reflexión y a la aplicación asertiva), de accesibilidad (fácilmente accesibles desde la herramienta), acordes a la secuenciación lógica y psicológica (entendibles, posibles de incorporar a la estructura cognitiva), y de complementariedad (no se encontrara material similar ya desarrollado en la web). La decisión para ubicar los materiales se tomó en base a que en entrevistas previas el 53% de los estudiantes expresó que casi no usan Facebook ni ven correos electrónicos, y son reacios a entrar al aula virtual desde sus celulares, prefiriendo Instagram como red social.

Para analizar resultados y advertir competencias que podrían desarrollarse con la implementación de estos materiales, la investigación se centró en una metodología que combinó procedimientos de recopilación y análisis de datos cualitativos y cuantitativos a través de encuestas y entrevistas de grupos control y piloto.

3. Resultados y Conclusiones

Se contabilizaron más de 4.000 visitas a los vídeos de Análisis Matemático y como resultado de las encuestas se obtuvieron apreciaciones que confirman la utilidad y aceptación del material. Los conceptos vertidos mediante un focusgroup, hicieron mención a que les permite estudiar a su ritmo, parando el desarrollo cuando les es necesario, según el tiempo y lugar que disponen. En el nivel universitario se registraron casi 700 visitas a cada animación, y un promedio de 300 vistas a cada uno de los vídeos cortos. Esto demuestra que los alumnos consultaron los materiales de manera regular, asincrónicamente, mejorando el empleo del tiempo en clase, y optimizando los horarios de consulta al disponer del material on-line y una mayor aprehensión conceptual. Las entrevistas realizadas a modo de evaluación de proceso muestran una mejora actitudinal en los estudiantes provocada por la rapidez en el acceso a la información, y una mejora en la motivación provocada por el cuidado en la elaboración de materiales, más allá de la reacción favorable que les provoca el uso libre del celular. El análisis de estos resultados permite afirmar que el uso asincrónico y ubicuo de elementos multimedia colabora con el desarrollo del aprendizaje autónomo y la resolución de situaciones problemáticas, y son considerados como un recurso didáctico innovador y motivador del aprendizaje de contenidos científicos.

Álvarez M.; Dávila M. (2005) La articulación entre la educación superior universitaria y no universitaria en la Argentina. Documento de Trabajo,141. Universidad de Belgrano.

Dubois, A. y Cortés, J. (2005). *Nuevas Tecnologías de la Comunicación para el Desarrollo Humano*. España: Heoga.

Luchetti, E. (2007). *Articulación: un pasaje exitoso entre distintos niveles de enseñanza*. 2ª ed. Editorial Bonum.

ACTIVIDADES DE DIVULGACIÓN TECNOLÓGICA

Dana Yanes Quinatana¹, Victoria Colombo¹, Victoria Gutierrez^{1,2}, Agustin Mariscal, Jonathan Simonceush¹, M. Alicia Volpe^{1,2} y Alejandra Diez^{1*}.

¹Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, e INQUISUR (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

²Planta Piloto de Ingeniería Química, UNS-CONICET, Camino Carrindanga Km 7, 8000 Bahía Blanca.

[*alejandra.diez@uns.edu.ar](mailto:alejandra.diez@uns.edu.ar)

1.- Introducción

Los plásticos son materiales poliméricos de pesos moleculares altos; usados para todo tipo de aplicaciones industriales, agropecuarias y en nuestra vida diaria. Su demanda es cada vez mayor lo que genera a su vez una gran cantidad de residuos. Aunque existen varios métodos para el tratamiento de residuos, muchos de ellos requieren etapas de lavado y acondicionamiento que se traducen en mayores costos, por lo que se buscan formas de reciclaje que garanticen la máxima utilidad de los residuos de manera sustentable.

Uno de los métodos es el reciclaje químico mediante un proceso de pirolisis, ya que, por medio de este tratamiento, se modifican las estructuras químicas de los polímeros garantizando la reducción del volumen de residuos y la generación de productos con valor agregado [1-2].

La producción de combustibles a partir de la pirolisis de residuos plásticos es una tecnología emergente que brinda una solución para la disposición adecuada de este tipo de residuos [3]. La pirolisis es un proceso en el que se produce la degradación térmica de los residuos en ausencia de oxígeno; durante este proceso los materiales plásticos se calientan a altas temperaturas, de manera que sus macromoléculas se descomponen en moléculas más pequeñas y se recuperan productos que tienen una amplia gama de hidrocarburos líquidos y gaseosos.

Los productos de la pirolisis generalmente se componen de una fracción semilíquida o aceite pirolítico, una fracción sólida o carbón y una fracción de gases combustibles no condensables. El aceite pirolítico se compone de una mezcla compleja de hidrocarburos que se extienden desde alcanos ligeros hasta aceites pesados, naftas, compuestos aromáticos y parafinas [1-4].

En función de lo expuesto, el grupo de investigación viene trabajando en dar una solución a la problemática medioambiental referida a la acumulación de bidones de agroquímicos vacíos en la zona rural de la ciudad de Crel. Dorrego por medio de un proceso de pirolisis. De esta manera se logra agregar un valor económico y ecológico a los plásticos de desecho, y a la vez generar nuevas oportunidades laborales, siguiendo los principios de la economía azul [5]. Uno de los objetivos fundamentales de este equipo de trabajo es consolidar un grupo interdisciplinario, con recursos humanos de diverso grado de formación, para llevar a cabo transferencia de tecnología del sector científico al sector socio-productivo.

En consecuencia, se propuso una serie de actividades para divulgar el desarrollo tecnológico que se está llevando a cabo. Para tal fin se trabajó con alumnas integrantes del proyecto que están cursando las carreras de licenciatura en química e ingeniería química en la Universidad Nacional del Sur. Se plantearon dos líneas de trabajo. Por un lado, la divulgación a través de redes sociales, y por otro lado la divulgación a través de

charlas y actividades pensadas para alumnos del último año de la Escuela Técnica N° 1 de la ciudad de Punta Alta, orientación técnicos químicos.

2.- Resultados



2.1.- Desarrollo de redes sociales


Se mantuvieron reuniones periódicas con los alumnos integrantes del proyecto, donde se priorizó el trabajo colaborativo. Se trabajó en la implementación de un nombre fantasía corto y un logo que describan las actividades desarrolladas por el equipo de investigación. Así surgió el nombre de PIROBLUE, que es una combinación de las palabras pirólisis y azul, en inglés Blue. La combinación de estas palabras describe el proceso que se está desarrollando en el grupo de investigación, es decir, la pirolisis basada en los pilares de la economía azul.

Para el logo, se trabajó con los alumnos utilizando distintos software de procesamientos de imágenes y se llegó a la imagen de la figura 1, que describe la estructura de un átomo cuyo núcleo es el símbolo de la economía azul y también figura el nombre fantasía asignado al proyecto.



Figura 1

Para divulgar las actividades de investigación, y con el fin de abarcar un amplio rango de público, se trabajó con las alumnas en el desarrollo de un blog (piroblue.blogspot.com) y se abrieron páginas de Facebook, de Instagram y Twitter, las cuales se pueden visitar en las siguientes direcciones:  PiroBlue;  [piroblue.uns](https://www.instagram.com/piroblue.uns);

 @PiroBlue_UNS. En todas las redes, se subió información relevante del proyecto, fotos del reactor de pirolisis e integrantes del proyecto de investigación. Semanalmente se compartieron noticias del grupo de investigación y noticias relacionadas con temas referidos al manejo de residuos plásticos, biocombustibles, bio-economía y procesos sustentables.

2.2.- Desarrollo de actividades en la escuela técnica

Mediante una charla introductoria, las alumnas del proyecto de investigación conversaron con los estudiantes de la escuela sobre el proceso de pirolisis, la importancia de la separación de los residuos y los principios de la economía azul. Luego se desarrollaron actividades de laboratorio, planteadas de acuerdo al grado de conocimiento de los estudiantes de la escuela, donde se realizaron reacciones de reconocimiento a los bio-líquidos obtenidos de la reacción de pirolisis. Identificando distintos grupos funcionales orgánicos presente en el bio-líquido o aceite de pirolisis.

La tarea se basó originalmente en las características de solubilidad de los compuestos, determinación del pH y en ciertas pruebas químicas que pueden utilizarse para detectar la presencia de algunos grupos funcionales. Estos grupos incluyen alcanos, alquenos, alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y aminas. En todas las pruebas, se utilizó una solución testigo y la muestra a analizar.

3.-Conclusiones



Se cumplió el objetivo de divulgación propuesto, las actividades en equipo fortalecieron las relaciones interpersonales entre los integrantes del grupo de investigación.

A través de las redes sociales, nos han realizado consultas procedentes de distintas partes del mundo, referidas al proceso de pirolisis.

Los alumnos de la escuela técnica están desarrollando un programa de separación de residuos y se está evaluando la posibilidad de trabajar de manera conjunta para pirolizar los residuos plásticos que se generen en la escuela.

4.-Referencias

[1] Yuan Xue, Patrick Johnston, Xianglan Bai. Energy Conversion and Management 142 (2017) 441–451.

[2] Shafferina Dayana Anuar Sharuddin, Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Mohamed Kheireddine Aroua. Energy Conversion and Management 115 (2016) 308–326.

[3] Bidhya Kunwar, H.N. Cheng, Sriram R Chandrashekar, Brajendra K Sharma. Renewable and Sustainable Energy Reviews 54 (2016) 421–428.

[4] S.M. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, A. Dutta. Journal of Environmental Management 197 (2017) 177e198.

[5] Gunter Pauli. La economía azul, 1er edición. Tusquets Editores, 2011. ISBN: 978-987-670-038-2

**LA IMPORTANCIA DEL TRABAJO GRUPAL COMO METODOLOGÍA
PEDAGÓGICA PARA FAVORECER LA ALFABETIZACIÓN CIENTÍFICA DE
ALUMNOS DE QUÍMICA**

Carlos Avalis, José Maximiliano Schiappa Pietra, Domingo Liprandi y Carlos Cordoba.

Departamento Materias Básicas. Facultad Regional Santa Fe. Universidad Tecnológica Nacional. Santa Fe (3000). E-mail: maxipietra@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

El trabajo forma parte del PID 2018/19, "Formación de competencias científicas en estudiantes de química, para alcanzar niveles satisfactorios de alfabetización científica". El alfabetismo científico supone que la persona desarrolla un conjunto de competencias básicas para desempeñarse en muchos sistemas semióticos simultáneamente. La OECD¹ expresa que el alfabetismo científico no solo implica tener los conocimientos científicos pertinentes, sino la capacidad de aplicarlos funcionalmente. La alfabetización científica es una de las competencias indicadas por organismos internacionales (Unesco, Occd, etc.) como indispensable para el desarrollo del capital humano de un país.

Las competencias básicas² consideradas para el desarrollo de dicha propuesta fueron:

1. Información y competencia digital: conjunto de habilidades para buscar, obtener, procesar y comunicar la información y transformarla en conocimiento.
2. Autonomía e iniciativa personal: la adquisición de la conciencia y aplicación de la responsabilidad, perseverancia, creatividad, autocrítica, capacidad de elegir, de calcular riesgos, afrontar problemas, aprender de los errores y asumir riesgos.
3. Competencia para aprender a aprender: supone disponer de habilidades para iniciarse en el aprendizaje y continuar aprendiendo en forma más eficaz y autónoma.
4. Competencia en el conocimiento y la interacción con el mundo físico: entre las capacidades y habilidades necesarias para alcanzar esta competencia destacan las asociadas al proceder científico, a la resolución de problemas y al manejo y tratamiento de información.
5. Competencia social y ciudadana: están integrados conocimientos diversos y habilidades complejas que permiten participar, tomar decisiones, elegir cómo comportarse en determinadas situaciones y responsabilizarse de las elecciones y decisiones adoptadas.

METODOLOGÍA

Se utilizó el Aprendizaje Basado en Problemas (ABP)³, partiendo de un problema que, diseñado por el profesor, el estudiante resuelve para desarrollar determinadas competencias previamente definidas. El ABP asume que el estudiante aprende de un modo más adecuado cuando tiene la posibilidad de experimentar, ensayar o, indagar sobre la naturaleza de fenómenos y actividades cotidianas.

Entonces, se propone que los estudiantes tengan que realizar actividades de aprendizaje que requieran el concurso simultáneo o sucesivo de contenidos propios de las distintas áreas, nociones, procedimientos, actitudes, valores y normas⁴.

La metodología consistió en presentar a los alumnos, en dos momentos diferentes, un problema integrador con contenidos teóricos- prácticos desarrollados anteriormente. El primero de resolución individual y el segundo grupal, ambos publicados en las aulas virtuales y con fecha límite de entrega.

Para la resolución, los alumnos podían buscar información en diferentes soportes virtuales (TICs)⁵ o bien de apuntes de clases, guías de ejercicios y consultas al docente (presencial o por aula virtual).

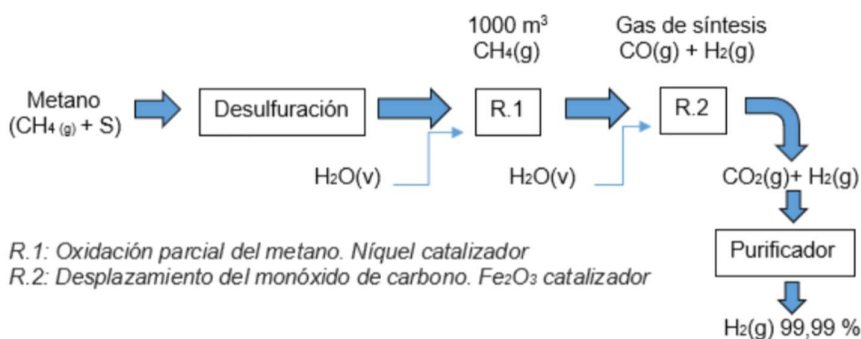
Problemática utilizada para el trabajo individual:

Se hace reaccionar una pieza de aluminio de 2,5 cm³ de volumen, cuya densidad relativa es de 2,7, con 110 mL de ácido sulfúrico 6 M en un recipiente cerrado de 7 litros y 20 °C. Determinar: a) ¿Cuánta masa de ácido reacciona?; b) ¿Cuántos litros de dihidrógeno se obtienen?; c) ¿Cuántas moles y moléculas de gas se formaron?; y d) ¿Qué presión ejerce el gas producido?

Los conceptos involucrados fueron: Nomenclatura y Formulación, Conceptos Fundamentales de Química, Estequiometría, Soluciones, y Gases Ideales.

Problemática utilizada para el trabajo grupal:

El 48 % de la producción mundial de dihidrógeno se basa en el reformado del metano (SMR: Steam Methane Reforming), en un proceso que se muestra en el siguiente esquema:



Calcular:

- 1) Para la reacción R.1: a - El calor de la reacción; b - Usando Le Chatelier, ¿qué condiciones de P y T favorecen la reacción directa?
- 2) Para la reacción R.2: a - El calor de la reacción; b - Usando Le Chatelier, ¿qué condiciones de P y T favorecen la reacción directa?
- 3) Para la reacción global: a - El calor de reacción usando R.1 y R.2; b - Usando Le Chatelier, ¿qué condiciones de P y T favorecen la reacción directa?
- 4) El agua se usa en exceso, con una relación de 5 moles de agua/ 2 moles de metano. Si se reforman 1000 m³ de metano, a 1000 K y 4 atm, determinar: a - Volumen total de la mezcla inicial; b - Molaridad de los reactivos; c - K_c y K_p de la reacción global, si en el equilibrio la concentración de dihidrógeno es 0,004 M.

Datos:

Densidad del metano: 0,656 Kg/ m³
 $\Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g}) = -376,20 \text{ KJ. mol}^{-1}$ $\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{v}) = -273,28 \text{ KJ. mol}^{-1}$
 $\Delta H_f^\circ \text{CO}(\text{g}) = -110,40 \text{ KJ. mol}^{-1}$ $\Delta H_f^\circ \text{CH}_4(\text{g}) = -74,8 \text{ KJ. mol}^{-1}$

Los conceptos involucrados fueron: Balance de Ecuaciones Químicas, Termoquímica (Calor de Reacción, Leyes), Gases Ideales, Solución y Equilibrio Químico.

MUESTRA

En la instancia individual, participaron 36 alumnos de Ingeniería Mecánica, 38 de Ingeniería Civil y 34 de Ingeniería Eléctrica, de la UTN, Facultad Regional Santa Fe. Para el trabajo grupal se formaron 12 grupos de tres alumnos en Mecánica, 10 grupos de tres y 2 grupos de cuatro alumnos en Civil, y 10 grupos de tres junto a 1 grupo de cuatro alumnos en Eléctrica.

RESULTADOS

Las tablas muestran los porcentajes de respuestas correctas en orden de complejidad de conocimientos asociados.

Tabla 1. Respuestas Integradas Actividad 1 (Individual)

Conceptos	%
Nomenclatura y formulación	100,00
Nomenclatura y formulación + balance	100,00
Nomenclatura y formulación + balance + densidad	83,10
Nomenclatura y formulación + balance + solución + densidad	43,30
N y F.+ balance + solución + densidad + reactivo límite	30,92
N y F. + balance + solución + densidad + reactivo límite + gases ideales	30,10

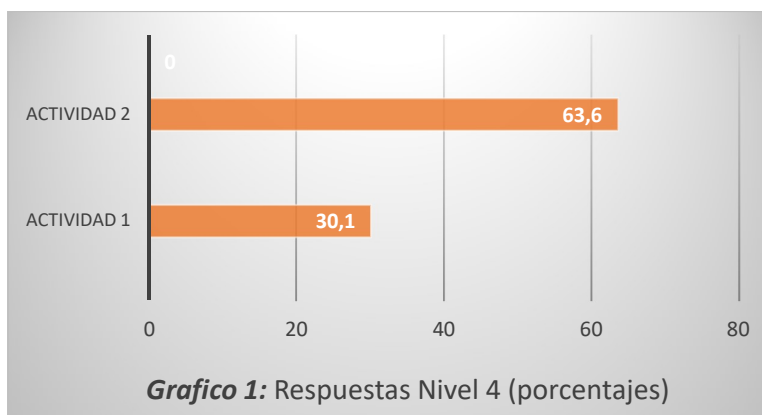
Tabla 2. Respuestas Integradas Actividad 2 (grupal)

Conceptos	%
Balance ecuación química	100,00
Balance + termoquímica	91,67
Balance + termoquímica + gases ideales	74,50
Balance + termoquímica + gases ideales + solución	73,00
Balance + termoquímica + gases ideales + solución + equilibrio químico	63,60

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Para comparar los resultados que se obtienen del uso del método individual versus el grupal, y evaluar el nivel de alfabetización científica logrado por los estudiantes en función de la complejidad de los conocimientos necesarios para abordar la resolución de las actividades, se tomó como referencia la propuesta de la alfabetización científica como un continuo de cinco niveles⁶, en los cuales los individuos van desarrollando una mayor y más sofisticada comprensión de la ciencia y tecnología^{7,8}.

El grafico 1, muestra los porcentajes de alumnos con nivel 4 en las actividades 1 y 2:





CONCLUSION

Los resultados obtenidos en este trabajo son contundentes y permiten concluir, sin lugar a dudas, que el trabajo grupal es una herramienta mucho más efectiva para lograr una alfabetización científica de nivel 4 (63,6 % de los estudiantes) en comparación con el trabajo individual asociado a una práctica más tradicional y estereotipada dentro de la educación universitaria (30,1% de los estudiantes). Esta marcada diferencia a favor del trabajo grupal, algo más del doble en términos numéricos, en la comprensión de los conceptos y su articulación con las habilidades de investigación pueda explicarse por el flujo de intercambio de ideas, conocimientos, información, etc. que surge del trabajo cooperativo entre pares lográndose una evolución creciente en el aprendizaje de los saberes de una manera significativa.

REFERENCIAS

- [1] OECD (2004,2006). Recuperado 12-05-2018 de www.oecd.org/centrodemexico
- [2] Aguerrondo, I. (2009). *Conocimiento complejo y competencias educativas*. IBE/UNESCO Working Papers on Curriculum Issues N°8. Recuperado de: <http://www.ibe.unesco>.
- [3] Rodríguez, J. (2004). *El aprendizaje basado en problemas*. Madrid. España. Editorial Médica. Panamericana.
- [4] King, D. (2012). *New perspectives on context-based chemistry education: using a dialectical sociocultural approach to view teaching and learning*. Journal Studies in Science Education, Volumen 48 (Número 1), 51-87.
- [5] Rué Domingo, J. (2016). *Entornos de aprendizaje digitales y calidad de la educación superior*. Catalunya. España. Editorial: UOC.
- [6] Avalis,C., Liprandi, D., y Schiappa Pietra, M. (2018). *Evaluación del nivel de Alfabetización Científica de alumnos en Química, de ingenierías no químicas de la UTN Regional Santa Fe*. II Workshop de Investigación en Didáctica de las Ciencias Naturales y Experimentales. Santa Fe, Julio 2018.
- [7] Bybee, R., & McCrae, B. (2011). *Scientific literacy and student attitudes: Perspectives from PISA 2006 science*. International Journal of Science Education, 33(1), 7–26.
- [8] Schwartz, Y., Ben-Zvi, R., y Hofstein, A. (2006). *The use of scientific literacy taxonomy for assessing the development of chemical literacy among high-school students*. Chemistry Education: Research and Practice, Vol 7, 203–225.

CONSTRUYENDO EL CONCEPTO DE “REACCIÓN QUÍMICA”

Jesús A. Vila y Fabio E. Malanca

INFIQC (CONICET) - Departamento de Fisicoquímica - Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional de Córdoba – Pabellón Argentina Ala 1 – 2° Piso - X5000HUA Ciudad Universitaria – Córdoba - Argentina
jvila@fcq.unc.edu.ar

INTRODUCCIÓN

El concepto de reacción química es fundamental en el proceso de enseñanza aprendizaje de la Química. Éste ha sido ampliamente investigado haciendo foco en indagar cómo interpretan y adquieren los estudiantes el concepto de reacción química (e.g. Caruso et al., 1998; Galagovsky et al., 2003). En el presente trabajo, y con el objetivo de desarrollar actividades y metodologías de didáctica específica que contribuyan a construir colectivamente el concepto de reacción química en forma integral utilizando actividades experimentales, lectura comprensiva de textos y del uso de simuladores, se trabajó la construcción de este concepto durante una jornada con metodología taller.

Las actividades se desarrollaron en el marco del Programa de Articulación de la Facultad de Ciencias Químicas (Universidad Nacional de Córdoba) con estudiantes de cuatro Profesorados de Química de la Provincia de Córdoba.

METODOLOGIA

Los futuros docentes formaron grupos de trabajo, de forma tal que en cada uno hubiese por lo menos un estudiante de cada año de cursada de la carrera, con el fin de que la construcción del conocimiento se realizara con el aporte de distintos puntos de vista, en la búsqueda de una construcción colectiva y más homogénea entre los diferentes grupos.

Inicialmente se solicitó a cada grupo de estudiantes que desarrollaran por escrito en una pequeña lámina, el concepto previo que poseían sobre “reacción química”. Las láminas fueron plasmadas de forma creativa delante de todos los grupos de trabajo para poder observarlas durante toda la jornada, y al final de ella comparar el concepto previo con el construido a lo largo del taller.

Como segunda actividad, los estudiantes realizaron experimentos de diversas reacciones químicas de modo que, a partir de cada una de ellas pudieran ir modificando el concepto de reacción. El primer experimento consistió en la combustión de una cinta de magnesio, donde claramente el proceso es irreversible y la reacción que ocurre puede ser representada con relativa facilidad. El segundo experimento exploró la reacción que ocurre entre la fenolftaleína y el hidróxido de sodio (o el ácido clorhídrico), observando los cambios que ocurren cuando a una solución conteniendo fenolftaleína se le añade alternadamente ambos compuestos de modo hasta observar un cambio de color.

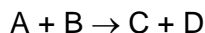
Seguidamente se realizó una lectura comprensiva de un material elaborado por éste grupo de trabajo en torno a cómo ocurren las reacciones químicas en fase gaseosa y qué condiciones deben darse (energía y orientación de las moléculas de reactantes, efecto de la temperatura en la velocidad de una reacción, ruptura y formación de enlaces) para que ocurra una reacción química.

Como cierre de la actividad se empleó un simulador virtual de libre acceso con el objetivo de realizar una modelización de lo trabajado anteriormente. Por último y apostando al andamiaje colectivo cada grupo debatió y construyó un nuevo concepto

de reacción química a partir de los aprendizajes obtenidos, haciendo hincapié en la construcción de nuevas ideas que permitan plasmarlos de manera lógica y organizada en las futuras prácticas docentes.

RESULTADOS

Las ideas previas entorno al concepto de reacción química que tenían los estudiantes, correspondían en general a la idea de transformación química irreversible que podía ser representada por



donde claramente reconocían los reactantes y productos que participan de ella.

Durante las actividades experimentales se pudo observar un entusiasmo característico por parte de todo el grupo. Se discutió durante la combustión de la cinta de magnesio cuales eran los reactantes y cuales los productos, se tomó nota de los fenómenos observados y se escribió y balanceó la reacción.

El experimento donde la fenolftaleína cambió de color como consecuencia de la reacción química con NaOH o HCl, inició el debate sobre la posibilidad de la reversibilidad de las reacciones, y las diferencias que presentan éstas con las transformaciones físicas, haciendo hincapié en la ruptura de enlaces y la formación de otros nuevos. La interpretación del fenómeno observado se acompañó con la presentación de la estructura química de la fenolftaleína, y cómo ésta se modificaba por el agregado de NaOH o HCl, poniendo en evidencia la ruptura y la formación enlaces en la reacción.

Para concluir, el texto desarrollado por el grupo de trabajo permitió trabajar la idea sobre cómo ocurre una reacción química, no solo de manera textual, sino también presentando gráficos que ayudaron a la comprensión. Posteriormente el modelador virtual (de libre acceso) permitió acceder a la riqueza constructiva que presenta cada grupo clase y así se logró la construcción colectiva del concepto de reacción química, sin que esto sea una simple lectura comprensiva de un texto de lenguaje coloquial inalcanzable para el profesor en formación, abriendo varias posibilidades para llevarlo adelante a la hora de llevarlo a la práctica.

CONCLUSION

Los futuros docentes pudieron construir el concepto de reacción química, se implementaron nuevas metodologías que abordan un marco tradicional y uno adaptado a las nuevas generaciones, abordando la lecto-comprensión y la realización de actividades experimentales en un ámbito seguro. La construcción del conocimiento científico, fue realizada, sin necesidad de mencionarlo estructuralmente, generando un espacio de construcción colectiva para acercar la practica in situ en los futuros profesores.

Referencias

- CARUSO, M. E; CASTRO, M.; DOMÍNGUEZ CASTIÑEIRAS, J.; GARCÍA-RODEJA, E.; ITURRALDE, C.; ROCHA, A.; SCANDROLI, N. (1998). Construcción del concepto de reacción química. Revista Educación Química. Edición 9, Vol. 3.
- GALAGOVSKY, L.; RODRÍGUEZ, M. A.; STAMATI, N.; & MORALES, L. (2003). Representaciones mentales, lenguajes y códigos en la enseñanza de ciencias naturales. Un ejemplo para el aprendizaje del concepto de Reacción Química a partir del concepto de Mezcla. Enseñanza de las Ciencias, 21(1), 107-121.

**“APLICACIÓN MÓVIL QUIMIXLAB”. IMPLEMENTACIÓN DE LA GAMIFICACIÓN
EN EL PROCESO DE ENSEÑANZA APRENDIZAJE EN QUÍMICA**

Prof. Gabriel Alejo, Ing. Iván Juan Castro, Ing. Fernando Martín Carrizo, Ing. Enrique
Ismael Flores, A.P.U. Roberto Pablo Gudiño

Ecuador N°185 B° Mariano Moreno, San Salvador de Jujuy, Jujuy

claudia@openix.com.ar

1. RESUMEN.

La Química es uno de los espacios curriculares en el cual, se identifican problemáticas en cuanto a su aprendizaje en estudiantes de nivel medio y superior, por lo que se considera como recurso educativo didáctico el uso aplicaciones móviles. La “Gamificación” puede apoyar el proceso de aprendizaje de conceptos específicos tales como elementos químicos, compuestos, estructuración electrónica y escritura de fórmulas químicas, como así también la disposición espacial de las moléculas de dichas sustancias.

Profesionales de educación en Química y desarrolladores de aplicaciones móviles trabajan en conjunto para diseñar un recurso pedagógico que permita incorporar la tecnología en la enseñanza de la química.

QuimixLab es una app que propone, inicialmente, el reconocimiento de elementos químicos, propiedades, ubicación en grupos y períodos en la Tabla Periódica, como también la estructuración electrónica y modelos atómicos, incluyendo además un almacén virtual para sustancias químicas, con detalle de los conocimientos necesarios para la manipulación de reactivos.

A partir del diseño de soluciones digitales, desde una perspectiva pedagógica con la utilización de la Realidad Aumentada y la implementación de la “gamificación del aprendizaje”, se pretende promover a que las instituciones educativas mejoren la calidad educativa en el espacio Química.

2. EXPECTATIVAS DE LOGRO

El diseño de QuimixLab surge de la decisión de implementar estrategias innovadoras en el proceso de enseñanza desde el “Edutainment” (Entretenimiento Educativo), siendo este un concepto que incorpora recursos didácticos en el proceso de enseñanza-aprendizaje para motivar y facilitar el logro de los objetivos educativos planteados y la “Gamificación del aprendizaje”, a través del diseño de videojuegos, potenciando la innovación educativa en el área de la Química.

Por lo tanto, se identificaron las problemáticas de aprendizaje, a partir de las cuales se propone QuimixLab como recurso pedagógico.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBLEMÁTICAS EN LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA GENERAL E INORGÁNICA EN EL NIVEL MEDIO.

La enseñanza de la química se dificulta principalmente por la cantidad de información que es necesario manejar, la simbología relacionada y la información compleja. A su vez, se requiere el reconocimiento de distintos niveles conceptuales de química

[JOHNSTONE, 2006] para promover el entendimiento entre el mundo real y el conocimiento teórico. La falta de relación entre lo real y lo teórico, con la sólo asimilación de información, sin la comprensión de la realidad, no permite alcanzar en los estudiantes una motivación, siendo una actividad tediosa.

2.2 INNOVACIÓN EN LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA A PARTIR DE LA INCORPORACIÓN DE RECURSOS TECNOLÓGICOS DIGITALES.

En la presente propuesta se considera la relación entre la enseñanza de la química y los recursos tecnológicos de innovación educativa, implementando una solución pedagógica digital que permite:

- Prácticas de trabajo con estudiantes individuales y grupales, orientado a trabajos colaborativos.
- Nuevos desafíos de seguimiento y evaluación de trabajos prácticos a través de redes sociales.
- Mejor predisposición de los estudiantes a aprender, con implementación de juegos: trivia, construcción 3D de modelo atómico y simulación comprobación de electronegatividad en Realidad Aumentada (RA).
- Extender el concepto de laboratorio al aula de clase a través del uso de un dispositivo móvil, con la posibilidad de trabajar inclusive en horario extraescolar.

Este recurso educativo, brinda la oportunidad de sacar a la química de la abstracción y representarla desde la aplicación y utilizar modelos en 3D permitiendo al docente enseñar desde otra visión.

2.3 GAMIFICACIÓN DEL APRENDIZAJE A TRAVÉS DE LA APLICACIÓN MÓVIL “QUIMIXLAB”.

QuimixLab, presenta una tabla química interactiva donde se puede interactuar con cada uno de sus elementos. La app presenta diferentes retos (gamificación) con el objetivo de que el estudiante aprenda jugando. El recurso diseñado cuenta con 3 minijuegos:

- Atomium: Permite formar átomos utilizando electrones, protones y neutrones. Con la ayuda del número atómico, número másico y huecos semivisibles de elementos faltantes en la pantalla el usuario dispone de e-, p+ o neutrones para superar niveles y desbloquear propiedades del átomo armado.
- Electronegatividad: Se presenta el átomo en una plataforma interactiva en RA donde el usuario deberá apuntar e insuflar electrones al átomo, si el electrón rebota o no en el átomo se deduce si se está en presencia de un metal o no.
- Trivia: El usuario pone a prueba sus conocimientos, superando preguntas para desbloquear propiedades del elemento y ganar gr del elemento en su estado más puro.

Además, se dispone de un **almacén interactivo** presentando información sobre cada elemento, como apariencia, peligrosidad, usos y aplicaciones.

3. CONCLUSIONES

En base a las problemáticas detectadas, el equipo de trabajo se concentró en incluir en la herramienta los temas base para el aprendizaje de la química a partir del uso de QuimixLab, implementando la gamificación del aprendizaje.

Al disponer de esta app de apoyo a la enseñanza de la química, se pretende:

- Reducir el tiempo necesario para que los estudiantes adquieran conocimiento respecto a conceptos básicos de química.
- Incentivar a los estudiantes al aprendizaje de este espacio curricular de una manera más positiva,.



- Mejorar el proceso de enseñanza aprendizaje, facilitando a los estudiantes apropiarse de conceptos a partir del edutainment.

Finalmente, la herramienta propuesta, por la temática que incluye y la tecnología digital desarrollada, se considera que tiene la potencialidad de ser implementada en distintos niveles educativos: secundario, terciario y universitario.

4. REFERENCIAS

- Galagovsky, Lydia R., Enseñar química vs. Aprender química: una ecuación que no está balanceada. Química Viva [en línea] 2007, 6 (Mayo): [Último acceso: 06/02/ 2019] Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=86309909> ISSN
- Galiano, José E., Estrategias de enseñanza de la química en la formación inicial del profesorado (Tesis doctoral). 2014.
- M. Prensky, Teaching Digital Natives: Partnering for Real Learning. California: CORWIN. 2010.
- Nakamatsu, Javier. Reflexiones sobre la enseñanza de la Química. Disponible en: <http://revistas.pucp.edu.pe/index.php/enblancoynegro/article/viewFile/3862/pdf> [Último acceso: 23/02/2019].



**RECREANDO EL TALLER DE QUÍMICA A TRAVÉS DE AMBIENTES MEDIADOS
TECNOLÓGICAMENTE**

Cura, Sandra Zoraida; Ferreyra, Maria Teresa; Muñoz, Miguel; Ramborger, Marisa
Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de La Pampa. Calle 110 esq. 9 (N). 6360. General
Pico, La Pampa. R. Argentina. sandracura@hotmail.com.ar

Introducción y Fundamento

Las tendencias actuales de enseñanza y aprendizaje, basados en las nuevas tecnologías, se están convirtiendo en un complemento necesario a la educación tradicional, donde se necesitan nuevas herramientas, cambio de actitudes, diferentes propuestas educativas que deberán estar siempre centradas en la educación del estudiante como objetivo principal, sin pretender instalarse en el último nivel de actualización tecnológica.

Actualmente la educación no puede concebirse como ajena a la potencialidad que le aportan los nuevos espacios virtuales.

Podríamos afirmar que la utilización de las tecnologías educativas es un proceso que se da antes de que podamos entender cuál es su valor para la utilización en las clases, es un hecho innegable que las tecnologías ya están instaladas en el sistema educativo. De esta manera ellas nos permiten poner a disposición de los alumnos un amplio volumen de información la cual se puede ir actualizando permanentemente, flexibilizándola independientemente del espacio y del tiempo en el cual se encuentren el profesor y el estudiante ya que propicia una formación just on time y just for me. Lo que es realmente desestructurante es la nueva forma de vincularse con el conocimiento, es lo que hacen nuestros estudiantes de forma espontánea, informal, como un juego.

Hoy los jóvenes acceden a la información a través de la Web, construyen sus comunidades utilizando los dispositivos móviles, se comunican en las redes y se divierten jugando en entornos virtuales.

Acompañando los cambios antes mencionados no podemos dejar de lado que uno de los objetivos de la educación superior será crear Comunidades de Aprendizaje vinculadas, facilitando a los estudiantes integrarse a ellas, reunidos por un tema de interés académico común, por campo profesional o laboral que se mantendrán en comunicación de por vida (Dudestadt, 2010,336).

Estas comunidades virtuales permiten un aprendizaje abierto en el cual el estudiante decide cuándo, dónde y cómo interactuar con la comunidad educativa, dando lugar a un tipo de interacción con el conocimiento asincrónica. En las comunicaciones asincrónicas las palabras no se escuchan al mismo momento en el que son emitidas, sino que se repiten en algún momento posterior; lo que permite que el pensamiento y la reflexión medien la comunicación.

En palabras de Edith Litwin: las tecnologías ofrecen múltiples recursos, tales como presentar materiales nuevos que reorganizan la información, tender puentes para favorecer comprensiones, ayudar a reconocer la información en contextos diferentes. No son neutras ni pueden separar su carácter de herramienta y entorno de los fines con los que se las utiliza. En la presente producción acercamos una propuesta de trabajo basada en el uso y reutilización de la información, repensando la enseñanza y el aprendizaje cuando existe mediación tecnológica. En tal sentido proponemos la utilización de un entorno virtual que permita la participación activa de los estudiantes para favorecer las actividades pedagógicas, la colaboración y comunicación entre las comunidades de aprendizaje.

En el ámbito de la Facultad de Ingeniería de la UNLPam, en consonancia con su Plan Estratégico, a mediados del segundo semestre de cada año se da inicio al dictado de

talleres de Matemática, Química e Introducción a la Física, entre otros, destinados a estudiantes del último año del nivel secundario tanto de la ciudad de General Pico, lugar donde se encuentra la Facultad de Ingeniería, como de toda la zona de influencia, cuya finalidad es facilitar el ingreso y permanencia en las carreras universitarias, propiciando la articulación entre la Escuela Secundaria y la Universidad.

En particular desde la Cátedra de Química General, se viene implementando desde el año 2012 el "Taller de Revisión de Temas de Química General", cuya modalidad fue presencial; a partir del año 2017 se concreta la implementación de este Taller en formato virtual haciendo uso de la Plataforma Moodle.

Desarrollo

Debemos partir reconociendo que no hay uniformidad en todos los cursos que se ofrecen on line, en nuestro caso particular más aun teniendo en cuenta que los estudiantes que se inscriben provienen de colegios secundarios con distintas orientaciones, lo que hace necesario la adaptación de la oferta pedagógica.

En el diseño del taller de Química en la plataforma Moodle hemos tenido en cuenta los contenidos de cada tema o capítulo, proponiendo distintas alternativas y actividades de acuerdo a la naturaleza de los temas.

Es nuestra intención optimizar el uso de la plataforma con sus herramientas, con la finalidad de brindar a los estudiantes una enseñanza basada en prácticas de aprendizaje activo que incluyan actividades que fomenten el contacto entre ellos y con los docentes, que desarrollen reciprocidad entre los alumnos, más aun teniendo en cuenta que algunos están radicados en otras ciudades de la zona de influencia, favoreciendo el feedback y respetando los tiempos de aprendizaje de cada uno.

Para el diseño de la propuesta se llevaron a cabo diferentes etapas que incluyeron un trabajo previo que consistió en una serie de reuniones de los docentes de la cátedra y personal designado por la institución abocados al proceso de virtualización, entre los que podemos dar cuenta de las siguientes consideraciones:

En primer lugar, realizamos un análisis de contenidos del curso en función del grupo clase. De acuerdo a los temas seleccionados se definieron aquellos requerimientos didácticos y tecnológicos necesarios teniendo en cuenta la extensión del curso virtual, la forma de interactuar y los tipos de evaluación.

En relación a los requerimientos didácticos, definimos qué actividades de enseñanza consideramos importantes para el desarrollo del curso, pudiéndose presentar ya sea a través de documentos textuales u otras presentaciones más dinámicas tal el caso de videos o simulaciones interactivas, etc. Asimismo se discutió la metodología más apropiada en función de la frecuencia de encuentros y el tiempo de disponibilidad de cada clase virtual. El tiempo habilitado para consultas también fue un punto importante a tener en cuenta.

En esta etapa fue necesario reflexionar sobre la naturaleza de las evaluaciones, momentos y diferentes formatos: múltiple opción, verdadero o falso, desarrollo de respuestas cortas, foros, palabras cruzadas, etc.

Posteriormente se definieron los requerimientos tecnológicos, incluyendo la participación, del personal técnico de apoyo en virtualización, cuya colaboración consistió en determinar que herramientas tecnológicas serían las más apropiadas. Luego de un intercambio de opiniones surgidas del análisis se optó por trabajar con documentos Word y pdf, videos, presentaciones power point, animaciones, simulaciones, correos, chat, foros y bibliografía digitalizada.

A modo de conclusión

La labor de virtualizar no es una cuestión simple, generalmente los docentes tratamos de trasladar la totalidad del material que utilizamos en las clases a formato digital, sin



tener en cuenta que en esta forma de enseñanza existen nuevas e importantes necesidades y exigencias.

A pesar de ser esta una de nuestras primeras experiencias en la virtualización de un curso/taller, los resultados obtenidos son más que alentadores frente a la problemática planteada. Como docentes de los primeros años sostenemos que la virtualización es una herramienta factible e imprescindible para generar condiciones de enseñanza y aprendizaje convirtiéndose en una alternativa válida que fortalezca a los estudiantes en el proceso educativo y en la vida universitaria.

Bibliografía:

- Bernuy Blanco, W.R. *Propuesta De Una Metodología De Adaptación De Contenidos Académicos Para E-Learning De La Educación Superior* Universidad Nacional Agraria de la Selva. Tingo María. Perú.
- Cabero Almenara, Graván, P.R. (Coord) (2006) *E - actividades. Un referente básico para la formación en internet*. Editorial MAD. Sevilla. España (Este es el texto del que sacamos algo en casa)
- Cura, S.Z.; Ferreyra, M.T. Galeano, M.F. "Extendiendo el aula universitaria: repensar la enseñanza y el aprendizaje de química cuando existe mediación tecnológica". *Memorias I Jornadas de inclusión de tecnologías digitales en la educación veterinaria.- 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ciencias Veterinarias, 2018. Libro digital, PDF Archivo Digital: descarga y online ISBN 978-950-34-1729-4.*
- Duderstadt, James J.(2010) "Una Universidad para el siglo XXI." (Tom II). Año 2010, pp.337, 338.
- Ferreyra María Teresa; Muñoz, Miguel Ángel; Cura, Sandra; Ramborger, Marisa. "Reflexiones sobre el dictado de un curso de articulación entre nivel medio y superior". XXIII. *Anuario Latinoamericano de Educación Química (ALDEQ)*. ISSN/ISBN: 0328 – 087X. Año XXVIII N° XXX Vol 2- PP. B16-B19.
- Litwin E. (2005) Comp. *Las nuevas tecnologías en tiempos de Internet*. Buenos Aires: Amorrortu



EVALUACIÓN TAXONÓMICA DE ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS PARA LA FORMACIÓN DE COMPETENCIAS EN ESTUDIANTES DE INGENIERÍA

Mauren Fuentes Mora, Vanina Mazzieri, Carlos A. Avalis, Nicolás Carrara, Agustina Grimaldi, José Maximiliano Schiappa Pietra.
Departamento Materias Básicas. Facultad Regional Santa Fe. Universidad Tecnológica Nacional. Santa Fe (3000). E.mail: maxipietra@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

El conocimiento científico y tecnológico se ha convertido en un elemento esencial para el funcionamiento de las sociedades modernas¹. Los avances que se han venido observando en la última década en materia de tecnología aplicada a la educación, necesariamente han generado cambios en el paradigma de la forma en cómo se enseña y se aprende. Una de las herramientas más importantes que son aplicables a este contexto, son las aulas o entornos virtuales de aprendizaje, que favorecen una mayor competitividad y posicionamiento como entidad de Educación Superior y genera una cultura del uso de las tecnologías de la información y la comunicación (TIC)².

Este trabajo presenta la evaluación taxonómica de una actividad complementaria de la asignatura Química General, con el objetivo de fomentar la formación de competencias en estudiantes universitarios de las carreras de Ingeniería Mecánica, Civil y Eléctrica de la Facultad Regional Santa Fe, Universidad Tecnológica Nacional, a través de la implementación de actividades complementarias dispuestas en el campus virtual de la Facultad.

METODOLOGÍA

La actividad consistió en el análisis de un video desarrollado en la Unidad Docente Básica (UDB) de Química sobre temas integrados de la materia (<https://www.youtube.com/watch?v=G1cWr3Sy5lo&feature=youtu.be>). Las respuestas debían estar basadas en textos argumentativos, desarrollados en ambientes no presenciales y en grupos reducidos. Para la evaluación se utiliza la Taxonomía SOLO (Structured of the Observed Learning Outcomes)³, que permite clasificar en cinco niveles el resultado de una tarea de aprendizaje en función de su organización estructural:

Aprendizajes superficiales

- I. Preestructural: respuestas erróneas que no dan pruebas de un aprendizaje relevante.
- II. Uniestructural: respuestas que sólo cumplen con una parte de la tarea, pasan por alto atributos importantes.
- III. Multiestructural: respuestas donde no se aborda la cuestión clave, se cuentan conocimientos sin estructurarlos debidamente.

Entendimiento profundo

- IV. Relacional: cambio cualitativo en el aprendizaje y la comprensión, se aborda un punto dándole sentido a la contribución.
- V. Abstracto ampliado: respuesta abstracta ampliada que trasciende lo dado

A través de la evaluación se definen algunas competencias establecidas como:

- Resolución de una situación problema.
- Conocimientos académicos vinculados a la materia.
- Trabajo en equipo.
- Comunicación: argumentación y presentación de información.



La actividad está relacionada con los temas *solubilidad y cálculo de concentraciones*. Se trata de experiencias realizadas a diferentes temperaturas e involucra sustancias como: nitrato de potasio, urea, azufre y agua.

Preguntas a responder:

- (a) ¿Qué solutos se disuelven a temperatura ambiente y por qué?
- (b) ¿Cuál es la propiedad que determina la capacidad de un solvente para disolver un soluto?
- (c) Para la parte I (a temperatura ambiente), ¿cómo clasifica las soluciones obtenidas en función del soluto disuelto?
- (d) ¿Por qué el sistema de nitrato de potasio es homogéneo y el de urea es heterogéneo?
- (e) ¿Cuál es la concentración aproximada de la solución de nitrato de potasio? Expresar en porcentaje masa/masa, molaridad y molalidad.
- (f) ¿Cuál es la concentración aproximada de la solución de urea? Expresar en porcentaje masa/masa, molaridad y molalidad.
- (g) ¿Qué variables pueden modificarse para lograr la disolución completa de nitrato de potasio? Justifique.

RESULTADOS

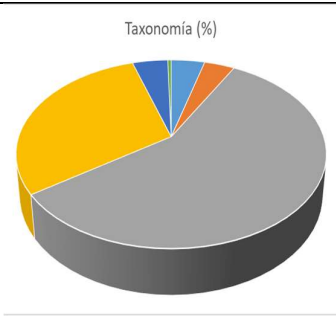
Se trabajó con una muestra de 34 grupos de entre tres y cuatro alumnos cada uno, evaluando a un total de 109 estudiantes.

La Tabla I resume los resultados de la evaluación (SOLO) por preguntas. Se presenta una gráfica que muestra los porcentajes totales promedios por categoría. En general, el mayor porcentaje de respuestas recae en la categoría multiestructural (III) cercano al 58%. Alrededor de un 30% de los grupos lograron escalar a una categoría relacional, denotando un incremento en la calidad de las respuestas, y varios grupos alcanzaron el máximo nivel (4.4%).

Las preguntas (a) y (g), relacionadas con la solubilidad de solutos a temperatura ambiente y los factores de que ésta depende, resultaron ser las más desfavorables; denotando un aprendizaje superficial (más bajos I y II) próximo al 12%. Las preguntas (e) y (f) sobre el cálculo de la concentración de las soluciones y a través de las cuales se evaluaron las habilidades matemáticas, generaron entre un 51% y 63% de respuestas con categoría multiestructural (III), teniendo como mayor dificultad el hecho de no considerar el uso de la densidad de las soluciones para calcular la molaridad. A pesar de ello, alrededor de un 35% de los grupos lograron responder correctamente estas consignas alcanzando las categorías de entendimiento profundo (IV-V). Sólo un 0.43% de los grupos no logró resolver la última pregunta sobre los factores que inciden en la solubilidad.

Tabla 1. Resultados de la evaluación taxonómica

Preg.	Taxonomía* (%)					
	I	II	III	IV	V	NR
(a)	12.14	0	37.50	47.33	3.03	0
(b)	3.03	2.57	72.43	21.97	0	0
(c)	2.57	3.03	73.20	21.2	0	0
(d)	3.03	2.57	60.33	34.07	0	0
(e)	0	9.10	51.23	36.64	3.03	0
(f)	0	6.07	62.90	31.03	0	0
(g)	8.46	3.04	44.17	16.60	24.70	3.03
Total	4.17	3.76	57.39	29.83	4.39	0.43



* Aprendizajes superficiales: I- Preestructural, II- Uniestructural, III- Multiestructural;
Entendimiento profundo: IV- Relacional, V- Abstracto ampliado.
No responde (NR).

CONCLUSION

A partir del análisis taxonómico de los resultados de la actividad complementaria no presencial de la materia Química General del ciclo básico de las carreras de Ingeniería de la FRSF-UTN, se puede concluir que más del 90% de las respuestas alcanzaron las categorías (III-V), y de ello, el 34% corresponde a un entendimiento profundo, evidenciando la capacidad de integrar conocimientos y desarrollar ciertas competencias durante el trabajo en equipo.

Se considera satisfactoria la experiencia en el cumplimiento de los objetivos de la materia, la metodología de evaluación empleada y el mejoramiento de la formación de competencias.

REFERENCIAS

- [1] Coll (2007). *Una encrucijada para la educación escolar*. Cuadernos de Pedagogía, N°370.
- [2] Díaz-Barriga, F. (2009). *Las TIC en la educación y los retos que enfrentan los docentes*. Madrid: OEI.
- [3] Biggs, J. (2005). *Calidad del aprendizaje universitario*. Madrid: Nancea de Ediciones.

12) Educación en Química

**DETERMINAR LOS CANALES DE PERCEPCIÓN DE LOS ESTUDIANTES:
OPORTUNIDAD PARA ADECUAR LAS PRÁCTICAS DE ENSEÑANZA**

Gladis Edith Medina¹, Miriam Gladys Acuña², Maria Clara Acuña¹

¹Cátedra Química Biológica I, ²Cátedra de Química General, Proyecto Didáctica de las Ciencias Exactas, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Posadas, Argentina.

gladisedithmedina03@gmail.com

Palabras clave: canales de aprendizaje, preferencia, percepción, estudiantes universitarios.

La neurociencia dice que cada cerebro es único e irreplicable, aunque su arquitectura sea común a todos los humanos, los detalles de las áreas de las conexiones de las redes neuronales son únicas para cada persona y constituye la base neurobiológica del estilo de aprendizaje individual. Cada persona aprende, es decir se adapta al mundo donde vive, a través de su cerebro y sus sentidos. (Salas Silva, (2008); Rosales Gracia, Gómez López, Guzmán Acuña, García Galaviz, Vázquez Vázquez (2015). Las preferencias sensoriales son los canales físicos y perceptuales mediante los cuales se percibe la información. Desde la visión neurolingüística se cree que los canales de percepción pueden catalogarse en tres áreas: visual, auditiva y kinestésica. Frecuentemente, los estudiantes se sienten más habituados con uno de estos canales de percepción, pudiendo ser capaces de utilizar en el aprendizaje, en diferentes grados las tres modalidades sensoriales. (García Valadez 2015). En ese sentido, es conveniente que los docentes consideren que los estudiantes presentes en el aula han desarrollado un canal de aprendizaje o combinaciones de varios, por lo que será muy útil explicar la información en forma verbal simultáneamente con los otros medios o recursos didácticos disponibles que se adecuen para abarcar las tres áreas.

En este trabajo se pretende determinar e interpretar los canales de percepción predominantes en los cuarenta y uno estudiantes cursantes de la asignatura Química Biológica I, de las carreras de Bioquímica y Farmacia de la Universidad Nacional de Misiones, en el segundo cuatrimestre del 2018, de manera tal que sea posible desarrollar tareas de enseñanza que faciliten sus aprendizajes. Se utilizó el test de preferencia de canales de aprendizaje de O'Brien (1990) que determina para cada persona la forma más fácil de percibir la información para después procesarla. Los estudiantes previa explicación, respondieron la encuesta virtual, voluntaria y anónimamente al inicio del cuatrimestre. De la caracterización de la población resultó que el 76% de los estudiantes participantes son del sexo femenino y 24% del sexo masculino, siendo un 63% cursantes de la carrera de Bioquímica, un 29% de la carrera de Farmacia y un 7% cursan simultáneamente ambas carreras. Con respecto al test utilizado el 34% de los alumnos presenta canal de aprendizaje visual, 33% auditivo y 32% kinestésico, coincidente con resultados anteriores (Medina, Acuña y Acuña, 2017). Si bien el mayor porcentaje es el visual, no hay diferencia significativa en la preferencia por los tres canales de aprendizaje. Los individuos desarrollan a lo largo de la vida diferentes combinaciones de los canales de aprendizaje. La preferencia por uno de ellos en particular no garantiza efectividad ni significa invariabilidad en el tiempo. Así, los estudiantes visuales aprenden mejor cuando leen, o toman notas para poder tener registros escritos. La capacidad de abstracción y de planificar está directamente relacionada con la capacidad de visualizar, por lo que los recursos didácticos con imágenes



les permitirán almacenar gran cantidad de información, de manera muy rápida, facilitando relacionar diferentes ideas y conceptos. Los auditivos aprenden mejor cuando reciben explicaciones orales y pueden hablar y explicar esa información a otra persona. Ellos piensan y recuerdan en forma secuencial y ordenada, se ajustan bien al diseño de procesos de aprendizajes en formato de clases expositivas. Los de preferencia kinestésica asimilan mejor la información asociándola a sensaciones y movimientos corporales propios. Aprenden mejor al interactuar con el recurso didáctico, con experimentos de laboratorio o realizando proyectos, son inquietos. Estos estudiantes necesitan dedicar mayor tiempo a sus actividades de aprendizaje con respecto a los que tienen otras preferencias sensoriales, lo cual no se relaciona con escasez de inteligencia, sino con su distinta manera de aprender. Es importante conocer anualmente los canales de preferencia de los estudiantes al iniciar el cursado de la asignatura, de manera tal que, sea posible adecuar el material didáctico, incorporar innovaciones y adaptar los recursos, porque cada grupo de estudiantes presenta características diferentes. Para el docente este conocimiento constituye un desafío constante y a la vez una poderosa oportunidad, permite desplegar una gran variedad de estrategias didácticas y combinarlas para facilitar el aprendizaje de los estudiantes de esa cohorte en particular. Finalmente sería interesante realizar el test a los estudiantes de la asignatura, posteriormente relacionar con los resultados del rendimiento académico en la misma para permitir evaluar la efectividad de los procesos de enseñanza aprendizaje utilizados.

Referencias

- Salas Silva R. E. (2008). *Estilos de aprendizaje a la luz de la neurociencia*. Bogotá. Colombia. Cooperativa Editorial Magisterio. ISBN978-958-20-0930-4.
- García Valadez. E. K. (2015). *Canales de aprendizaje y su vinculación con los resultados de rendimiento académico de la asignatura de química*. En <https://www.monografias.com/trabajos-pdf5/canales-aprendizaje/canales-aprendizaje.shtml>
- O'Brien, L. (1990). Test para determinar el Canal de Aprendizaje de preferencia. Recuperado de: <http://www.iafi.com.ar/pnl/ejercicios-pnl/test-canalpreferencia.pdf> el 2 de septiembre de 2018.
- Rosales Gracia, S. Gómez López, V.M., Guzmán Acuña, C. J., García Galaviz, J.L., Vázquez Vázquez J.A. (2015). Influencia del canal de percepción predominante, en el desarrollo de la aptitud clínica de los estudiantes de Medicina. *Educación Médica Superior* 29(2) Ciudad de la Habana.
- Medina, Gladis E.; Acuña, Miriam G; Acuña, María C. (2018) Canales de aprendizaje de los estudiantes de Química biológica I de las carreras de Farmacia y Bioquímica de la UNaM Primeras Jornadas de Enseñanza de Farmacia y Bioquímica. (ECUAFYB). Córdoba Argentina. 1(1) 28. ISBN: 978-987-46577-8-7

Sección Educación en Química

DESPERTAR VOCACIONES CIENTÍFICAS DESDE LAS PROBLEMÁTICAS AMBIENTALES: ESTUDIO DE CASO EN UNA ESCUELA MEDIA RURAL

Porcel de Peralta, Mauro¹; Simoniello, M. Fernanda² y Odetti, Héctor¹

¹ Cátedra de Química Gral. e Inorgánica, Facultad de Bioquímica y Cs. Biológicas

² Cátedra de Toxicología, Farmacología y Bioquímica Legal, Facultad de Bioquímica y Cs. Biológicas

Universidad Nacional del Litoral

Santa Fe - Argentina

mauropdp@yahoo.com.ar

Este trabajo es continuación del presentado en la Reunión de Educadores en Química (Porcel de Peralta y Odetti, 2018). La experiencia se realiza en una escuela media rural con orientación “agro y ambiente”, donde la asignatura Química se imparte explicando fenómenos que ocurren en la vida cotidiana, de forma que los estudiantes no asocien dicha ciencia exclusivamente a un laboratorio y alejada de su realidad.

Una de las cuestiones que despierta curiosidad es el por qué no es recomendable el consumo de agua de pozo, lo que se debe a los altos niveles de Arsénico. Los estudiantes comenzaron así su propia investigación, realizando encuestas en la comunidad, buscando análisis químicos que habían sido realizados con anterioridad y desarrollando un pequeño informe al respecto. Se encuestaron 40 familias de la localidad, de las cuales 37 pertenecían a la zona urbana y tres a la zona rural, entre los resultados, encontraron que el 70% utiliza agua potable para cocinar, mientras que el 30% restante emplea agua de pozo, acusando que al hervirla, eliminan todo riesgo. El 83% de las familias bebe habitualmente agua de la planta de ósmosis, mientras que el resto consume aún agua de pozo, argumentando que no les gusta el sabor del agua potable. Entre las conclusiones de los estudiantes, se puede citar la necesidad de informar al pueblo sobre el consumo de agua segura, sobre todo para los habitantes de las zonas más alejadas donde no llega la red de agua segura y el concientizar sobre el adecuado uso para quienes consumen agua segura.

Los alumnos pidieron al docente-investigador que realice una pequeña charla sobre qué es ser científico en el marco de la semana del estudiante, para ver si sus compañeros encontraban motivación para seguir la investigación que ellos comenzaron ese año. La respuesta del estudiantado, docentes y equipo directivo fue muy positiva, sugiriendo otras temáticas ambientales como plaguicidas, el manejo de desechos y su aprovechamiento para generación de biogás, etc.

La motivación de los alumnos llevó al docente a comunicarse con la Cátedra de Toxicología, Farmacología y Bioquímica Legal de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional del Litoral (FBCB-UNL), a quien se le presentó el informe realizado a fin de desarrollar un taller sobre consumo de agua y los efectos del arsénico en la salud. Se presentó un proyecto para que el mismo sea financiado en un marco de procesos de divulgación de la Ciencia y fue aprobado por la Agencia Santafecina de Ciencia, Tecnología e Innovación (ASaCTel, proyecto: CC2018-015).



El proyecto, titulado Proyecto “Calidad del agua de consumo humano: Visibilizar lo invisible”, tiene por objetivo construir junto con dos escuelas del centro-oeste de la Provincia de Santa Fe estrategias para visibilizar el problema en salud que produce el Arsénico en agua de consumo humano.

En el corriente año, la dirección de la escuela ha determinado que uno de los ejes de trabajo de la modalidad sea el Arsénico y la exploración de otros problemas ambientales de la región. En la asignatura Química, particularmente, se realizarán lecturas sobre el elemento para la introducción de diferentes conceptos curriculares y se emplearán TICS financiadas por otro proyecto aprobado por la AsaCTel, (proyecto: IO-00118-2017). Finalmente, a mediados de año, contaremos con la presencia de la Cátedra de Toxicología de la FCB-UNL que brindará el taller sobre arsénico, sus efectos en la salud y las formas de determinar su presencia en el agua de consumo.

Los autores agradecen el apoyo económico brindado para el seguimiento de esta experiencia financiada por el proyecto PICT 2016-0594.

Bibliografía:

Porcel de Peralta, M. y Odetti, H. (2018) Enseñanza de la Química en el Contexto Rural: Despertar el Interés a partir de lo cotidiano. XVIII Reunión de Educadores en la Química, Memorias compiladas por Altamirano, M. et al. Rio Cuarto (UniRío Editora) ISBN 978-987-688-268-2 pp: 212-214

**UTILIZACIÓN DE REDES SOCIALES PARA FAVORECER EL APRENDIZAJE
COLABORATIVO EN QUÍMICA ORGÁNICA II. ANÁLISIS DE IMPLEMENTACIÓN Y
VALORACIÓN DOCENTE**

Sofía Prieto, Guido Oppezzo, Sabrina Suchecki, María S. Shmidt

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, CABA, CP 1333AAD, Argentina, sshmidt@ffyb.uba.ar

Antecedentes

En 2015 la materia Química Orgánica II (QOII) de la Facultad de Farmacia y Bioquímica (UBA), renovó el enfoque a través de una propuesta integradora que implica poner en juego conocimientos adquiridos en Química Orgánica I, sobre estructuras moleculares más complejas, y el planteo de estrategias sintéticas adecuadas.

Recientemente se logró un acceso masivo a herramientas informáticas desde dispositivos celulares, dándonos una oportunidad real y factible de implementar nuevas prácticas de enseñanza-aprendizaje.

Basándonos en nuestra experiencia en estrategias de aprendizaje colaborativo aplicadas a la enseñanza de Química Orgánica,¹ decidimos emplear una red social familiar a los alumnos y crear un grupo cerrado para una comisión de QOII, con el objetivo de apoyar el aprendizaje integrado de la materia. Para que la construcción colaborativa tenga lugar debe establecerse entre pares. El aprendizaje que realiza cada integrante incrementa el aprendizaje de todo el grupo, alcanzando mejores rendimientos académicos. El debate que tiene lugar en una actividad colaborativa, pone en juego distintas formas de apropiación del conocimiento, diferentes puntos de vista, alternativas de resolución, promueve el pensamiento crítico para analizar y evaluar posibilidades, y finalmente favorece la retención de lo aprendido. Elegimos utilizar Facebook en un contexto educativo como red social para la construcción colaborativa de conocimiento.

En el presente trabajo analizamos las características de la implementación y realizamos una valoración integral desde el punto de vista docente.

Resultados

La creación de un grupo cerrado en Facebook para una comisión, como extensión del aula, permitió a los alumnos optimizar la dedicación al estudio. La actividad principal fue la puesta en común de la resolución de ejercicios propuestos para cada tema, mediante una captura fotográfica de sus cuadernos y la socialización en el grupo, lo que se logra fácilmente empleando dispositivos celulares.

Se presenta a continuación un análisis de implementación y la valoración de la propuesta desde el punto de vista docente.

Análisis de la implementación

Para cada ejercicio se creó un espacio de interacción dialógica de discusión y confrontación de los resultados, con participación activa de los alumnos, justificando, repreguntando o proponiendo alternativas de resolución. Por último, el docente revisó todos los intercambios, indicando si se había llegado a una respuesta correcta o proporcionando pautas orientadoras, acompañando la propuesta integradora de la materia.



La estructura característica de comentarios y respuestas de Facebook acompañó el orden de la secuencia pregunta-respuesta, a continuación de la fotografía de cada ejercicio en discusión. Posteriormente pudieron agregarse a la secuencia encadenada nuevas fotos con alternativas o reformulaciones. Las notificaciones de Facebook facilitaron el seguimiento de las conversaciones pendientes. La posibilidad de etiquetar personas direccionó la notificación, pudiendo responder múltiples dudas o consultas.

La propuesta es asincrónica porque debe dar lugar a la discusión entre pares, objetivo pedagógico de la propuesta.

En cuanto a la disponibilidad tecnológica actual, la totalidad de los alumnos contaban con teléfonos celulares con cámara fotográfica y conectividad adecuadas.

Valoración docente

Con el acuerdo grupal que los errores son oportunidades, los alumnos participaron activamente. Dado el enfoque más aplicado e integrador de la materia, muchas veces las explicaciones hacían referencia a contenidos previos de QOI. Ante distintas propuestas de resolución, el docente motivó a los alumnos a contrastarlos, evaluando la presencia de un error, de diferentes formas correctas, o de una respuesta más adecuada que la otra. Esto requiere el análisis de todos los pasos de la resolución, reforzando los correctos y comprendiendo los errores.

Uno de los objetivos pedagógicos alcanzados fue el haber logrado un rol mucho más activo de los alumnos, interactuando productiva y reflexivamente entre ellos y con el docente. El nivel de participación y la profundidad de las preguntas y elaboraciones puestas en juego en la discusión de los resultados, fue notablemente mayor al alcanzado en las clases presenciales. Se hicieron más explícitos los procesos de construcción del conocimiento, pudiendo identificar interrogantes de base, y se alentó a los alumnos a gestionar su propio aprendizaje, desarrollando estrategias cognitivas de orden creciente. La interacción entre los miembros del grupo fue mayor al no estar limitada por el espacio físico del aula (gradas). Los alumnos con participación pasiva, que sólo miraban la producción grupal, manifestaron haber sacado mucho provecho. El hecho que todos los intercambios quedaran registrados en Facebook, dio la oportunidad de ser consultados en distintos momentos, acompañando los diferentes estilos y tiempos de aprendizaje de los alumnos, alcanzando una mayor cobertura y sobre todo la inclusión de alumnos rezagados.

El rol del docente cambia en el ambiente virtual. Deja de ser fuente de todo conocimiento y pasa a actuar como guía de los alumnos, facilitándoles el uso de recursos y herramientas que necesitan para explorar y elaborar nuevos conocimientos. La gestión adecuada de la orientación y la presencia del docente, tuvo un efecto motivador porque acertó los tiempos de búsqueda, sugiriendo lugares específicos dónde consultar para aprender determinado tema. Los nativos digitales demandan respuestas inmediatas, acorde con las posibilidades tecnológicas actuales, y es función y habilidad del docente orientar hacia fuentes que permitan construir conocimiento y no sólo hacia "la forma de la respuesta correcta".

La incorporación de ayudantes de cátedra nativos digitales a las propuestas de actualización didáctica, brinda la posibilidad de enriquecer las estrategias pedagógicas, motivando y fortaleciendo la formación de los futuros encargados de comisión.



Conclusiones

El acceso masivo a nuevas tecnologías amplía las posibilidades de uso de TICs como herramientas de mejoramiento de la enseñanza y el aprendizaje. La oportunidad que la tecnología instalada crea, nos permitió diseñar una intervención pedagógica donde los alumnos tuvieran un espacio donde realizar aprendizajes relevantes.

La utilización de redes sociales como espacio para el aula extendida produjo resultados superiores que los alcanzados en la clase presencial, y una valoración docente y estudiantil muy satisfactoria. Esto asegura la continuidad de la propuesta, y nos alienta en su desarrollo y difusión.

Referencias

1. Shmidt, M.S.; Farré, A.S.; Caterina, M.C.; Abasolo, M.I.; Bekerman, D.G. “*Los foros de discusión en la primera experiencia virtual de Química Orgánica I, FFyB - UBA*”. XV *Reunión de Educadores en la Química*. Buenos Aires, Argentina. 4 al 6 mayo de 2011.

Sección: Educación en química

**SÍNTESIS DE PROPRANOLOL: PRÁCTICA DE LABORATORIO DE QUÍMICA
ORGÁNICA PARA ESTUDIANTES DE GRADO DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA**

Jimena E. Díaz, Nadia Gruber, Juan Á. Bisceglia, María C. Mollo, Mariana L. Cambiaso,
Liliana R. Orelli

Departamento de Química Orgánica. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Universidad de
Buenos Aires. CONICET. Junín 956. (1113) Buenos Aires, Argentina.

Email: jediaz@ffyb.uba.ar

Introducción

Los fármacos beta-bloqueantes son ampliamente usados en el tratamiento de afecciones cardíacas. Si bien inicialmente se emplearon para tratar la hipertensión, actualmente se emplean también para el tratamiento de la angina de pecho, arritmia, migraña, infarto de miocardio y glaucoma. Las drogas beta-bloqueantes son antagonistas de las acciones endógenas de las catecolaminas adrenalina y noradrenalina, en particular sobre el receptor adrenérgico- β , parte del sistema nervioso simpático. La mayoría de estos fármacos son derivados del 1-ariloxi-3-amino-2-propanol. A pesar de que estas drogas se obtienen y administran como mezclas racémicas, el isómero levorrotatorio suele ser el que presenta la mayor actividad adrenobloqueante (es el eutómero). Dentro de esta vasta familia de compuestos, el propranolol es el primero que se usó clínicamente y uno de los más empleados.¹

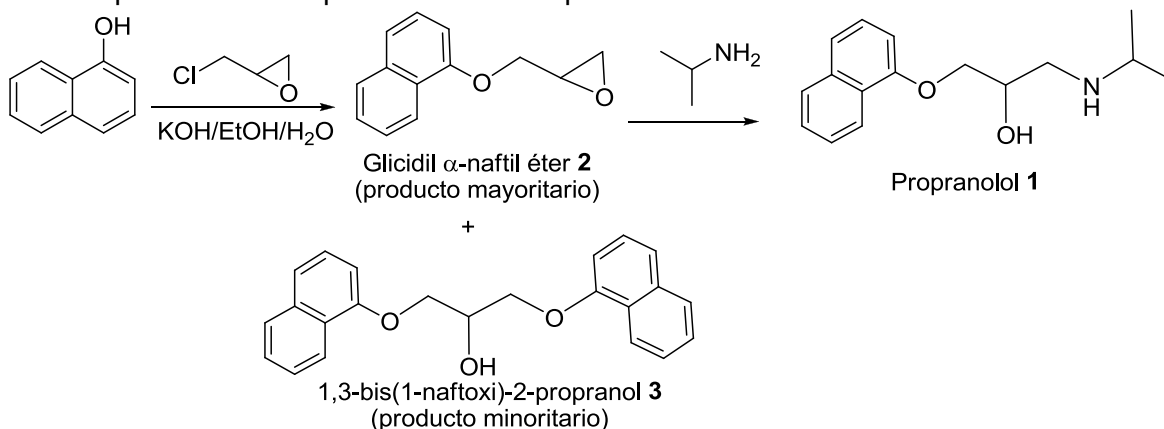
En este contexto, presentamos la puesta punto de un trabajo práctico para la obtención de propranolol racémico a partir de α -naftol, epiclorhidrina e isopropilamina. Si bien esta síntesis es conocida,² se ensayaron una serie de modificaciones sobre las técnicas reportadas (tiempos de reacción, solventes empleados, cantidades de reactivos) para que fuera apta para ser realizada por estudiantes. Esta práctica de laboratorio de Química Orgánica resulta interesante para estudiantes de grado de Farmacia y Bioquímica ya que se trata de la síntesis de un compuesto bioactivo, tal vez conocido y familiar para muchos de ellos. A nivel procedimental, los alumnos tienen que poner en práctica habilidades que adquirieron en trabajos prácticos anteriores. Asimismo, esta síntesis permite abordar distintos contenidos teóricos que pueden ser retomados posteriormente en clases de aula para profundizar sobre ellos. Sumado a esto, el análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) del intermediario, producto colateral y producto final de la síntesis resulta sumamente enriquecedor.

Propuesta de Desarrollo del Trabajo Práctico

El Trabajo Práctico propuesto se realiza en dos clases de trabajo práctico de 4 horas cada una. En una primera clase se sintetiza y aísla el glicidil α -naftil éter **2** y se inicia la segunda reacción con isopropilamina. La síntesis del intermediario **2** se realiza por agitación durante dos horas a temperatura ambiente de una mezcla de α -naftol y epiclorhidrina en medio hidroalcohólico alcalino. El glicidil α -naftil éter se aísla por

extracción ácido-base. El crudo de reacción obtenido es tratado con isopropilamina. La mezcla se agita y se calienta a reflujo durante 12 horas.

En la segunda clase se aísla y purifica el propranolol. El aislamiento se logra con extracciones ácido base, separando así el propranolol del 1,3-bis(1-naftoxi)-2-propranol, producto secundario de la primer reacción. El propranolol se recristaliza de hexano y se mide su punto de fusión para corroborar la pureza del sólido obtenido.



Los distintos pasos son monitoreados empleando cromatografía en capa delgada (TLC) y espectroscopía de RMN.

Este trabajo práctico se ensayó con éxito en una prueba piloto con 6 estudiantes.

Conclusiones

Se puso a punto el trabajo práctico de síntesis de propranolol, adecuado para estudiantes de grado de Farmacia y Bioquímica. El mismo permite a los alumnos obtener habilidad manual en la realización de operaciones unitarias (extracción y recristalización). En cuanto a los contenidos teóricos, este trabajo práctico permite repasar los conceptos de reacciones competitivas, retrosíntesis, regioselectividad y estereoquímica. Asimismo, el análisis de los espectros de ^1H RMN del intermediario, producto final y producto colateral y la asignación de las señales entrena a los estudiantes en el uso de esta herramienta para identificar compuestos orgánicos, repasando también los conceptos de protones diasterotópicos que se evidencian en los espectros de estas moléculas.

Referencias

- ¹ R. Vardanyan, V. Hruby *Synthesis of essential drugs* Elsevier (2006)
- ² A.F. Crowther, L.H. Smith, U.S. Pat. 3.337.628 (1967)

Sección: Educación en química

SÍNTESIS DE FLAVONOIDES: 4'-METOXIFLAVONA
PRÁCTICA DE LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA PARA ESTUDIANTES DE
GRADO DE FARMACIA, BIOQUÍMICA Y CARRERAS AFINES

Nadia Gruber, Jimena E. Díaz, Juan Á. Bisceglia, María C. Mollo, Natalia B. Kilimciler,
Liliana R. Orelli

Departamento de Química Orgánica. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Universidad de
Buenos Aires. CONICET. Junín 956. (1113) Buenos Aires, Argentina.

Email: ngruber@ffyb.uba.ar

Introducción

Los flavonoides son una gran familia de metabolitos secundarios, ampliamente distribuidos en las plantas, incluyendo frutas y vegetales de consumo humano. El interés en estos compuestos radica en su importancia farmacológica, ya que se le atribuyen propiedades antioxidantes,¹ antineoplásicas,² antibacterianas,³ anti-HIV,⁴ entre otras.⁵ Los flavonoides se dividen en diversas clases, que comparten el esqueleto C₆-C₃-C₆: flavonas, flavanonas, flavonoles, chalconas, entre otros (Figura 1). Son en general compuestos polifenólicos. Sin embargo, considerando las dificultades para su síntesis, muchas veces se recurre a la preparación de sus análogos O-metilados.⁶

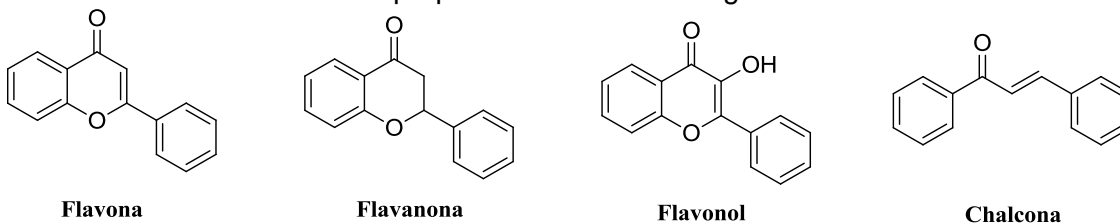


Figura 1: Estructura general de algunos flavonoides

En este trabajo práctico se sintetiza 4'-metoxiflavona **1** en dos pasos, según una secuencia conocida^{3,6,7} (Figura 2) sobre la que se ensayaron modificaciones a fin de adecuarla a una práctica de laboratorio de alumnos de grado. En este sentido se puso a punto la técnica a fin de minimizar costos económicos, simplificar procedimientos, evitar el uso de solventes peligrosos y adaptar los tiempos del protocolo a una clase de 4 h o dos clases de 2 h. Por mencionar algunos ejemplos:

- Se reemplazó etanol absoluto por alcohol de 96 °.
- Se eligió aislar la muestra por precipitación y filtrado al vacío frente a la extracción con solventes orgánicos.
- Como método de purificación, se prefirió la recristalización frente a la cromatografía en columna.

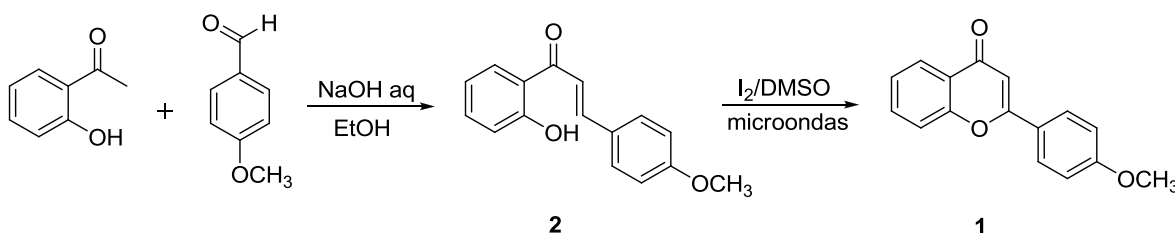


Figura 2: Síntesis de 4-metoxiflavona

Asimismo, se realizan propuestas para conectar esta actividad práctica con diversos contenidos teóricos de un curso de química orgánica.

Propuesta de Desarrollo del Trabajo Práctico

El primer paso de la estrategia propuesta, que conduce a la chalcona **2**, es una condensación aldólica cruzada (reacción de Claisen-Schmidt), donde sólo uno de los componentes, la 2'-hidroxiacetofenona, es enolizable. La discusión teórica de este paso permite repasar el mecanismo de las reacciones vía carbanión-enolato, así como analizar las condiciones requeridas para que una condensación mixta se produzca con éxito, evitando la aparición de productos colaterales.

La síntesis de la chalcona propuesta se completa en dos horas de clase, considerando que los alumnos poseen experiencia práctica básica en las operaciones unitarias involucradas. La reacción es controlada por cromatografía en capa delgada (CCD) y el producto es caracterizado mediante punto de fusión (p.f.) y análisis de los espectros de ^1H y ^{13}C RMN. Asimismo, los espectros bidimensionales de RMN permiten completar la asignación inequívoca. Es de destacar que la variedad de grupos funcionales presentes en la molécula permite realizar un análisis exhaustivo de la influencia de los mismos en los desplazamientos químicos. A su vez, las variadas multiplicidades y las constantes de acoplamiento completan un análisis enriquecedor del espectro de ^1H RMN.

El segundo paso de la síntesis consiste en una ciclación oxidativa catalizada por I_2 , donde se utilizan microondas como fuente de energía. El catalizador es regenerado en una reacción redox que involucra al DMSO. La evolución de la reacción puede seguirse por CCD utilizando el compuesto **2** como testigo. El producto se purifica por recristalización y se caracteriza por p.f. y RMN. Resulta valioso el análisis comparativo de los espectros de ^1H y ^{13}C RMN entre los compuestos **1** y **2**. El tiempo estimado para la realización del segundo paso es de dos horas de clase, considerando que se pueden realizar en este tiempo aproximadamente seis experimentos por cada microondas disponible.

Este trabajo práctico se ensayó con éxito en una prueba piloto con 6 estudiantes.

Conclusiones

Se puso a punto el trabajo práctico "Síntesis de 4-metoxiflavona" para realizarse en una clase de 4 h o dos clases de 2 h, adaptándose así a diferentes modalidades de cursada según la institución. La práctica posee interés por conducir a la síntesis de un compuesto perteneciente a la familia de los flavonoides, dentro de la que se incluye una amplia gama de estructuras de origen natural y sintético, muchas de las cuales resultan bioactivas. Esta actividad es operacionalmente sencilla, permitiendo a los alumnos desarrollar habilidades



prácticas en la síntesis, aislamiento, purificación y caracterización de compuestos orgánicos relevantes. En cuanto a los contenidos teóricos, la misma permite trabajar variados temas en distinta profundidad, ajustándolos a los programas de cada institución, a saber:

- Productos naturales: flavonoides
- Retrosíntesis
- Formación de enlaces carbono-carbono: Condensación de Claisen-Schmidt
- Reordenamiento de Fries como posible método de síntesis del material de partida (2-acetilfenol).
- Catálisis (básica y mediada por I_2). Concepto de ciclo catalítico
- Reacciones asistidas por microondas y química verde
- Espectroscopía RMN, asignación inequívoca

En conclusión, se trata de una actividad práctica formativa que se enmarca perfectamente dentro de la temática de una cursada de Química Orgánica en las carreras de Farmacia, Bioquímica y otras disciplinas afines.

Referencias

- ¹ Stevenson D.E.; Hurst R.D. (2007). Polyphenolic phytochemicals - just antioxidants or much more? *Cell. Mol. Life. Sci.*, **64**, 2900-2916; entre otras.
- ² Kuo S.M. (1996). Antiproliferative potency of structurally distinct dietary flavonoids on human colon cancer cells. *Cancer Lett.*, **110**, 41-48.
- ³ Jayashree, B.S.; Alam, A.; Kumar, D.V. (2010). Antioxidant and antibacterial activity of new 3-methylflavones. *Indian J. Hetrocycl. Chem.*, **19**, 237-240; entre otras.
- ⁴ Hu, C.; Chen, K.; Shi, Q.; Kilkuskie, R.E.; Cheng, Y.; Lee, K.H. (1994). Anti-AIDS agents, 10. Acacetin-7-O- β -D-galactopyranoside, an anti-HIV principle from *Chrysanthemum morifolium* and a structure-activity correlation with some related flavonoids. *Nat. Prod.* **57**, 42-51.
- ⁵ Panche, A. N.; Diwan, A. D.; Chandra, S. R. (2016). Flavonoids: an overview. *Journal of Nutritional Science*, **5**(47), 1-15.
- ⁶ Kshatriya, R. B.; Machhi, J. K.; Nazeruddin, G. M. (2014). Novel Methodology and Process Optimization for the Synthesis of Flavones. *International Journal of Pharma Research & Review*, **3**(2), 47-57
- ⁷ Menezes, M. J.; Manjrekar, S.; Pai, V.; Patre, R. E.; Tilve S. G. (2009). A facil microwave assisted synthesis of flavones. *Indian J. Chem.*, **48**, 1311-1314.

Sección 12: Educación en Química

HERRAMIENTA DEL APRENDIZAJE SIGNIFICATIVO EN QUÍMICA ANALÍTICA Y SU ARTICULACIÓN CON EL NIVEL MEDIO. DESPERTANDO EMOCIONES

Cienfuegos, C¹; Zambon, Alfio¹; Mansilla, K¹.

- 1- Facultad de Ciencias. Naturales y Ciencias de la Salud - Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Ciudad Universitaria, Comodoro Rivadavia. E-mail: clarisacien@yahoo.com.ar

INTRODUCCIÓN

Es bien sabido que cada vez se inscriben menos estudiantes a las carreras STEM, (Ciencia, Tecnología, Ingeniería y Matemática por sus siglas en inglés), (Ensinck, 2016); dentro de estas las carreras de Química: Licenciatura, Profesorado y tecnicatura en química. Mientras que la demanda de estos profesionales por la industria es cada vez mayor, incluso la escasez de recursos humanos en estas áreas genera limitaciones al crecimiento de las empresas, ya que los proyectos quedan frenados por falta de profesionales que puedan llevarlos a cabo. La mayoría de los estudiantes universitarios argentinos optan por carreras sociales y humanísticas. La baja matrícula, la alta deserción y desgranamiento de los estudiantes en las carreras de química es preocupante, no solo en nuestro país, sino que también es una problemática a nivel mundial, y llama la atención que en los “países ricos”, con mayores recursos, no logran despertar el interés de sus alumnos (Galagovsky, 2007).

Nuestra región no queda excluida de esta problemática y es por eso que en este caso, nos avocamos a desarrollar herramientas estratégicas en el marco del Aprendizaje Significativo (AS), propendientes a aumentar la matrícula en las carreras de química; y la retención y promoción de los estudiantes en la asignatura que dictamos, Química Analítica I (QAI). QAI es una asignatura experimental, que se dicta en el tercer año de las carreras de Licenciatura, Profesorado y Tecnicatura en Química, y para Bioquímica y Farmacia.

En esta búsqueda, investigamos el uso de herramientas del AS aplicado a QA (Ausubel, 1981), indagamos en el uso de la Cognición Situada (CS). Una de las herramientas y tendencias educativas más actuales. Basada en el modelo del aprendizaje sociocultural de Lev Vygotsky, centrada en la idea de que el conocimiento es situado, no puede abstraerse de las situaciones en las que se aprende y se emplea. Es parte y producto de la actividad, del contexto y de la cultura en que se desarrolla y utiliza. Aprender y hacer son acciones inseparables (Díaz Barriga, 2003).

Se llevó a cabo el desarrollo del trabajo, a través de un evento de articulación entre el Departamento de Química y algunos colegios del nivel medio de la ciudad, se trabajó con el ilusionismo, utilizando el formato de “trucos de magia”, para despertar la curiosidad, y ser usada como motivadora. El truco de magia consiste en producir intencionalmente efectos en apariencia “maravillosos” e “inexplicables”, donde el espectador se sorprende de los fenómenos que observa, pues desconoce la causa que los produce. Provoca la atención y despiertan la curiosidad de quien lo observa. La curiosidad es una emoción positiva fuertemente vinculada al anhelo de conocer o de averiguar cosas (Paredes, 2009). Al despertar la curiosidad, se pretende estimular la motivación en los alumnos por la cognición del suceso químico que está ocurriendo, todo lo cual favorece al AS (Díaz Barriga, 2003), y busca amigar a la química con los jóvenes adolescentes.

OBJETIVO



Favorecer el interés por el estudio de carreras de química, estimular a los alumnos a aprender y transferir contenidos de QA en forma significativa utilizando la CS y la motivación como herramientas del AS, en un evento articulador entre el Departamento y el nivel medio de nuestra ciudad.

METODOLOGÍA

Para esta propuesta, creamos, organizamos y dictamos un espacio al cual llamamos "Ciclo de Seminarios del Departamento de Química", avalado por resolución de Facultad, jornadas donde los alumnos de los últimos años de algunas escuelas de enseñanza media de nuestra ciudad asistieron a la universidad, se dieron charlas y talleres teóricos-prácticos de temas de química, las cuales fueron brindadas por docentes y alumnos del Departamento de Química.

Dentro de este, el taller denominado "Química de la magia", coordinado y dictado por las mismas autoras del presente trabajo y con la participación de alumnos de QAI, se brindaron temas de QA teniendo en cuenta el contexto y experimentando con la herramienta didáctica del ilusionismo, utilizando el formato de "trucos de magia", para despertar la curiosidad, y ser usado como motivador, y catalizador del AS. Buscando que el alumno articule explicaciones en términos científicos de lo que está observando.

En donde docentes y estudiantes de QA debían presentar temas de QA a los alumnos del nivel medio, como: equilibrio químico, compuestos ácidos y básicos, compuestos anfóteros, disoluciones amortiguadoras, efecto de los electrolitos sobre el equilibrio químico, principios de las valoraciones de neutralización, valoraciones por precipitación, disoluciones e indicadores para valoraciones ácidos-base, valoración de ácidos y bases débiles y fuertes, (Skoog, 2015). Se llevó a cabo realizando diferentes experimentos en este formato. Se realizó dos encuestas a los estudiantes del secundario, una previa y otra posterior a las jornadas, referida al interés en cursar carreras de química.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La primera encuesta realizada a los alumnos de la secundaria, antes de participar de las jornadas, indicó que un 6% de los estudiantes estaban interesados en cursar una carrera de química. La segunda encuesta, luego de participar del evento, indicó que un 39 % de los alumnos participantes mostraban interés por estudiar alguna carrera de esta área. Asimismo, en los alumnos de QA universitarios que participaron de esta experiencia, hemos observado un incremento en su compromiso social y un aumento de la comprensión de los temas de QAI usando el AS, en donde hemos observado un aumento de los aprobados en un 61 %. Además hemos observado "satisfacción", otra emoción positiva, (Vecina Jiménez, 2006), en los alumnos al participar y en estudiar estos temas abordados con esta metodología, tanto en los estudiantes de secundaria como en los universitarios, algo que parecía prohibido para las "ciencias duras".

Por lo cual, podemos inferir la importancia de considerar el despertar una emoción positiva, en este caso la curiosidad, como disparador de la motivación, para favorecer tanto los procesos de enseñanza y aprendizaje de QA en la universidad, como la motivación por estudiar carreras de Química, y la importancia de crear espacios de articulación entre la Universidad y el nivel medio, con jornadas específicas a tales fines.

REFERENCIAS

Ausubel D. P. (1981). Psicología educativa. Un punto de vista cognoscitivo, México: Trillas, 770.

Díaz Barriga Arceo, Frida. (2003). Cognición situada y estrategias para el aprendizaje significativo. Revista electrónica de investigación educativa, 5(2), 1-13.

Ensinnck M. G. (2016). STEM: las carreras del futuro. Recuperado en 16 de febrero de 2019, de <https://www.lanacion.com.ar/1953565-stem-las-carreras-del-futuro>



- Galagovsky, L. (2007). Enseñar química vs. Aprender química: una ecuación que no está balanceada. *Química Viva*, 6 (Sup), 0.
- Paredes, D., Vicente, F. y Ruiz, I. (2009). La emoción positiva de la curiosidad en las personas con discapacidad intelectual. *International Journal of Developmental and Educational Psychology* 3(1), 165-171.
- Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; West, D. M. (2015). *Fundamentos de Química Analítica*. México: Cengage Learning.
- Vecina Jiménez, M. (2006). Emociones positivas. *Papeles del Psicólogo*, 27 (1), 9-17.

Sección 12: Educación en Química

OBSTÁCULOS EPISTEMOLÓGICOS EN QUÍMICA ANALÍTICA, EL CASO DE LAS CURVAS DE VALORACIÓN DE ÁCIDOS Y BASES

Cienfuegos, C¹; Zambon, Alfio¹; Mansilla, K¹.

- 1- Facultad de Ciencias. Naturales y Ciencias de la Salud - Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Ciudad Universitaria, Comodoro Rivadavia. E-mail: clarisacien@yahoo.com.ar

INTRODUCCIÓN

En nuestra práctica como docentes de Química Analítica I (QAI) hemos observado la presencia de dificultades en los estudiantes para incorporar significativamente el tema de la realización de las curvas de valoración o titulación por neutralización ácido-base (CN). En la búsqueda de mejorar este proceso de enseñanza-aprendizaje, en esta oportunidad hemos desarrollando el tema desde un punto de vista del Aprendizaje Significativo (AS), (Ausubel, 1981), y al indagar sobre el aprendizaje de las CN nos encontramos con el obstáculo de la presencia de Concepciones Alternativas (CA) en los estudiantes por ejemplo: al tratar con sistemas ácido/base complejos, en la realización de los cálculos de las CN, cuando intervienen sistemas complejos de disoluciones formadas por dos ácidos o dos bases de diferentes fuerzas, al trabajar con un ácido o una base que tiene dos o más grupos funcionales ácidos o básicos, y sobre todo cuando se trata de una sustancia anfótera, no es fácil para los alumnos comprender que una misma sustancia sea capaz de actuar como base o como ácido, dependiendo de la circunstancia. Asimismo, muestran dificultad cognitiva cuando existe la presencia de más de un equilibrio químico, donde se requieren reacciones químicas y ecuaciones algebraicas para describir las características de cualquiera de estos sistemas. La correcta comprensión y estudio de este tema es troncal para la QAI (Skoog, 2005) y para las asignaturas que continúan en la currícula. QAI es una asignatura experimental, que se dicta en el tercer año de las carreras de Licenciatura, Profesorado y Tecnicatura en Química, y para Bioquímica y Farmacia.

Teniendo en cuenta que la investigación en torno a las CA constituye un fructífero campo de investigación en la didáctica de las ciencias (Raviolo y Martínez, 2003), consideramos importante indagar y plantear estrategias para abordar las CA en las CN, tendientes a un AS de la QA. La presencia de las CA implica un obstáculo epistemológico (OE) para poder acceder al AS. Los OE son limitaciones o impedimentos que afectan la capacidad de los individuos para construir el conocimiento real o empírico. El individuo entonces se confunde por la presencia de algunos factores, lo que hace que los conocimientos científicos no se adquieran de una manera correcta, lo que obviamente afecta su aprendizaje (Mora, 2002).

OBJETIVO

Indagar y plantear estrategias para abordar las CA, en el proceso de enseñanza-aprendizaje, del tema de las CN; tendientes a un AS de la QAI. En busca de mejorar las dificultades observadas en los estudiantes para incorporar significativamente el tema en cuestión.

Estimular la resolución de situaciones problemáticas en el laboratorio, incentivar el desarrollo del pensamiento crítico, el razonamiento lógico, la articulación entre el tema de CN y los siguientes temas de valoraciones de QAI, y la construcción de subsunsores para el abordaje de los siguientes temas.

METODOLOGÍA



Inicialmente realizamos una evaluación diagnóstica sobre el estado del conocimiento y habilidades de cálculo, en la cual el 20 % respondió correctamente, el 29 % incorrectamente y el 51 % mostró la presencia de CA.

Luego desarrollamos una práctica propedéutica (PP) de laboratorio, con el propósito de generar un espacio de conflicto, de duda, de indagación, y de replanteo de su conocimiento, si fuera necesario. Estimulando en los estudiantes la necesidad de resolverlo rescatando de su conocimiento previo los subsunsores adecuados, y enfrentar lo observado en el experimento con sus ideas o conocimientos del evento científico que estaba observando. Con la intención de lograr la relación entre los distintos conceptos, y en ese contexto facilitar su reelaboración.

En la PP el estudiante se enfrentó a situaciones de variada dificultad, que en principio pueden ser resueltas con los saberes previos.

En una primera parte, se trabajó con disoluciones simples de reactivos clásicos, ácidos y bases, monoproticos, diproticos y triproticos; débiles y fuertes; y sus sales, (HCl, NaOH, KOH, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, NH_4OH , H_2CO_3 , HCO_3^- , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$, HPO_4^{2-} , H_2SO_4 , HSO_4^{1-} , etc.). Los estudiantes realizaron los cálculos para la preparación de las soluciones, escribieron las reacciones estequiométricas correspondientes, y el cálculo del pH de cada una. Luego compararon el valor obtenido teóricamente con el valor experimental, para ello decidieron usar el pHmetro para medir el pH de las disoluciones, y posteriormente analizaron los datos.

En la segunda parte, se trabajó con combinaciones químicas de las soluciones previas en donde se simulaba los diferentes estadios de las curvas de titulación, punto inicial, antes del punto equivalente, punto(s) equivalente(s), después del punto final; en donde intervienen: reacciones de hidrólisis, reacciones de neutralización de creciente complejidad, formación de sistemas reguladores de pH, sustancias anfóteras, y disoluciones de electrolitos de diferente naturaleza. Se realizaron las combinaciones indicadas por los docentes, los estudiantes debían calcular el pH en cada estadio y compararlo con el pH observado experimentalmente, luego analizar los datos.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Durante la realización de la PP, los alumnos pudieron tomar conciencia de las CA acerca de las VN, recuperando, analizando y modificando, cuando fuese necesario de acuerdo a los fundamentos científicos, sus propias ideas previas. Recuperando y/o generando los subsunsores requeridos para incorporar el tema significativamente y relacionarlos con los contenidos de química, visto en las asignaturas de años anteriores. Observamos una mejoría sensible en la comprensión del tema, en las habilidades de cálculo y en la retención y recuperación de los subsunsores adecuados para el abordaje de las siguientes valoraciones en el dictado de esta asignatura: valoraciones de precipitación, óxido-reducción y de formación de complejos; temas que se dictan a continuación de las VN en QAI. Asimismo, concluimos que la dificultad en integrar conceptos de QAI pueden ser superados – o mejorados apreciablemente – mediante la indagación y análisis de las CA como OE para el aprendizaje significativo, y que las PP son terreno fértil que permite un proceso de revisión-reafirmación, que pueden ser de gran utilidad como herramienta para la mejora de los procesos de enseñanza y aprendizaje de la química en general y de la QAI en particular.

REFERENCIAS

Ausubel D. P. (1981). Psicología educativa. Un punto de vista cognoscitivo, México: Trillas, 770.



- Mora, A. (2002). Obstáculos epistemológicos que afectan el proceso de construcción de conceptos del área de ciencias en niños de edad escolar. Informe de investigación. San Ramón: Coordinación de Investigación, Sede de Occidente, UCR. 12 p.
- Raviolo, A. y Martínez Aznar, M. (2003). Una revisión de las concepciones alternativas de los estudiantes en relación con el equilibrio químico. Clasificación y síntesis de sugerencias didácticas. *Educación Química* 14:60-65.
- Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; West, D. M. (2015). *Fundamentos de Química Analítica*. México: Cengage Learning.

VISIONES SOBRE LA TABLA PERIÓDICA DE PROFESORES UNIVERSITARIOS

Rodolfo Vergne y Augusto Roggiero

Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Universidad Nacional de Cuyo
Bernardo de Irigoyen 375, 5600. San Rafael, Mendoza, Argentina
rodolfovergne@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

En las carreras universitarias de ciencias naturales, la tabla periódica es un contenido fundamental. Ningún curso de formación científica lo omite y es central en la formación en química. Esta investigación propone identificar las concepciones sobre la tabla periódica de profesores universitarios en ejercicio. Para ello se aplica los mismos objetivos y métodos de una investigación sobre el tema en docentes de distintas universidades Latinoamericanas del Laboratorio Grecia, de la Facultad de Educación de la Pontificia Universidad Católica de Chile, de un equipo integrado por Daniel Muñoz, Mario Quintanilla, Martín Labarca, Álvaro García y Luigi Cuellar (2019). El cuestionario se aplica a docentes de carreras de Ingeniería y Profesorado de Química de la Universidad Nacional de Cuyo.

Sistema, Ley y Tabla. El Sistema Periódico establece las relaciones que tienen los elementos entre sí y sus modos de clasificarlos. La ley periódica establece que las propiedades de los elementos químicos tienden a repetirse aproximadamente a intervalos regulares, pero variables. La tabla periódica es una representación visual de la ley periódica (Scerri, 2013b). El hecho que existen más de ochocientas propuestas de visualización (Meta-synthesis.com, 2019) muestra que aún no se encuentra una forma óptima. Además, expresa problemas teóricos y epistemológicos subyacentes (Scerri, 2013a).

Tabla periódica de la IUPAC. La IUPAC no propone una forma definitiva ni canónica de la Tabla Periódica. Reconoce tres formas principales, formato corto (8 columnas), formato medio largo (18 columnas) y formato largo (32 columnas). “Es poco probable que haya una forma definitiva de la tabla periódica recomendada por la IUPAC” (Leigh, 2009). Y propone que los profesores que la tienen que enseñar no deberían dudar en desarrollar nuevas formas de la tabla periódica y publicarlas si lo desean.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizan un cuestionario a los profesores de las cátedras de Química Inorgánica y de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria de la Universidad Nacional de Cuyo. Seis integrantes de los equipos de cátedra de Química Inorgánica y dos de Química Analítica.

El cuestionario se realiza en forma personal o mediante GoogleForms y consta de tres preguntas: 1) ¿Considera que existe alguna diferencia entre las nociones de ley, sistema y tabla periódica? Argumente su respuesta. 2) ¿En qué orden introduce dichas nociones en sus clases cómo lo hace? 3) ¿Qué tablas periódicas conoce y cuál de ellas emplea con los estudiantes?

Las respuestas se caracterizan luego con el software Atlas.ti.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Con respecto a la primera pregunta, sobre los conceptos de ley, sistema y tabla periódica, la ley se refiere a propiedades físicas y químicas de los elementos químicos, la tabla como una representación del sistema periódico, el sistema como un ordenamiento.

Con respecto al orden en que enseñan los conceptos, se propone el sistema, la ley y la tabla. En segundo lugar, la tabla y luego la ley. La mayoría solo enseña la tabla.

Con respecto a cuántas tablas conocen, distinguen la tabla periódica estándar y aquellas clasificadas como tablas históricas.

Análisis. Los docentes universitarios entienden el concepto de ley periódica refiriéndola a las propiedades físicas y químicas de los elementos químicos y a su regularidad. El concepto de sistema lo asocian al agrupamiento. La tabla se asocia a una representación de una ley. Con respecto al orden de enseñanza de los conceptos, puede haber una lógica inductiva a partir de la historia, pero la mayoría puede enseñar solamente la tabla periódica estándar actual como canónica, sin una dimensión histórica.

CONCLUSIONES

Los docentes universitarios enseñan la tabla periódica generalmente sin una dimensión histórica, canonizando la estándar sin reconocer la existencia de otras propuestas visuales. No se aprecia una diferencia conceptual de las tres nociones: sistema, ley y tabla periódica. Por lo mismo no hay una distinción jerárquica entre ellos. No se advierte posibles problemas aún sin resolver detrás de las discusiones históricas y actuales con respecto a la ley periódica y a los criterios de organización que plantea la teoría vigente. Puede haber un aparente desconocimiento de los fundamentos teóricos de la tabla periódica que se emplea para su enseñanza.

REFERENCIAS

- Leigh, G. (2009). Periodic tables and IUPAC. *Chemistry International*, 31(1), 4. Obtenido de http://old2015.iupac.org/publications/ci/2009/3101/1_leigh.html
- Muñoz, D., Quintanilla, M., Labarca, M., García, Á., & Cuellar, L. (2019). Visiones de profesores en ejercicios, formación y universitarios sobre la Tabla Periódica en Latinoamérica. Una mirada desde Chile. *XVI Encuentro de Educación Química* (págs. 207-210). Talca: Universidad Católica del Maule.
- Meta-synthesis.com (2019). Periodic Table Database | Chemogenesis. Retrieved 25 February 2019, from https://www.meta-synthesis.com/webbook/35_pt/pt_database.php
- Scerri, E. (2013a). Fisuras en la tabla periódica. *Investigación y ciencia*, 443, 60-65.
- Scerri, E. (2013b). *La tabla periódica. Una breve introducción*. Madrid: Alianza.

Sección 12 - Educación en Química

EFFECTO DE LAS PERTURBACIONES A UN SISTEMA EN EQUILIBRIO – ANÁLISIS DEL USO DE UN EVEA PARA SU COMPRENSIÓN

Liliana de Borbón, Analía Pecchia, Patricia Grimalt, Laura Carbone y Laura Cánovas

Facultad de Ciencias Agrarias. Alte Brown 500. Chacras de Coria, Luján de Cuyo, Mendoza. ingfcauncu@gmail.com

Introducción

El Principio de Le Chatelier establece que si se ejerce una acción externa sobre un sistema en equilibrio, éste evoluciona en el sentido de compensar parcialmente la acción ejercida. Este principio presenta algunas limitaciones, por lo que Moncaleano (2008) sugiere utilizar otras estrategias con mayor significado químico. De allí la necesidad de evaluar el nivel de comprensión de los estudiantes al aplicar, además del principio de Le Chatelier, la ley del equilibrio químico para predecir el sentido en que evoluciona un sistema químico en equilibrio que se perturba. En este trabajo se analizaron las tareas escritas enviadas por los estudiantes de un curso universitario de grado de Química General a través de un entorno virtual de enseñanza-aprendizaje (EVEA) durante el ciclo lectivo 2017. Las tareas propuestas estaban relacionadas con el efecto de distintas perturbaciones a un sistema en equilibrio en el que se produce una reacción química reversible. Las perturbaciones consideradas fueron: cambios de concentración, de volumen y presión, de temperatura y la introducción de un catalizador. Se analizó la incidencia del uso de recursos multimediales y de las características de las actividades propuestas en las representaciones mentales construidas por los estudiantes.

Resultados

Le Chatelier – cambio de concentración

De los 159 estudiantes que completaron el curso, un 39 % realizó la tarea propuesta. La secuencia se inició con el análisis de un gráfico concentración tiempo. Por último se presentó una simulación que permite observar el efecto tanto del agregado de alguna especie química presente en el sistema, como de otra que reaccione y consume parte de alguna especie química.

Se observó que un 74,2 % de los estudiantes interpreta correctamente el efecto del agregado de una especie química presente en el sistema, porcentaje que disminuye a 62,1 % al interpretar el efecto del agregado de una especie química que reacciona con algún componente del mismo. La vinculación con conocimientos previos, tal como en este caso, las reacciones de neutralización, no es intuitiva para los estudiantes, requiriendo una orientación previa a través de preguntas que guíen su observación.

Le Chatelier – Cambio de presión debido a un cambio de volumen

Esta tarea fue realizada por 55 estudiantes (34,6 % de los alumnos que completaron el curso).



Se presentó una situación problemática en la que se solicitó analizar el efecto que tendría a un sistema en equilibrio la reducción del volumen a la mitad, partiendo del dato de las presiones parciales de los gases componentes del sistema. Se observó que un 78,0 % de estudiantes interpreta correctamente la situación aplicando el principio de Le Chatelier. La predicción del efecto, a partir del cálculo de Q y su comparación con K fue realizada sólo por un 20,3 % de los estudiantes. Esto evidencia la escasa apropiación de algunos conocimientos previos necesarios, tal como el concepto de presión parcial y el efecto del cambio de volumen en su valor.

La simulación utilizada resultó muy útil para que los estudiantes evaluaran en qué casos produce un desplazamiento del equilibrio el cambio de volumen del sistema a través de la observación de una propiedad macroscópica como es el color.

Le Chatelier – Cambio de temperatura

Se evidenció un alto porcentaje de respuestas correctas al predecir el efecto en la evolución del sistema al modificarse la temperatura conocido el signo de la variación de entalpía de la reacción directa, aunque mucho menor al inferir la incidencia del cambio de temperatura en el valor de la constante K .

Conclusiones

Gran parte de los estudiantes supo predecir cómo se modificaría el valor de Q luego de añadir un reactivo en estado gaseoso a un sistema en equilibrio. Sin embargo, un elevado porcentaje de estudiantes no predijo correctamente cómo se modificaría el valor de Q luego de una variación del volumen total de un sistema en equilibrio debido a la dificultad que muestra para la interpretación y posterior cálculo de presiones parciales. Dicha problemática acarreó un bajo rendimiento para comparar el valor de Q con el de la constante de equilibrio K_p .

La serie de actividades propuestas mostraron ser eficaces en el seguimiento del desempeño de los alumnos, ya que se observó una evolución positiva en las respuestas obtenidas en el inicio y fin del semestre.

Muchos recursos disponibles en la web, y quizás atractivos a primera vista, fueron desestimados para su utilización al ser analizados desde una perspectiva tecnológica y pedagógica. Se destaca la necesidad de generar los recursos adecuados formando equipos de trabajo que involucren a diseñadores digitales.

Referencias

- BERMÚDEZ, M.A. y DE LONGHI, A.L. (2011) Niveles de comprensión del equilibrio químico en estudiantes universitarios a partir de diferentes estrategias didácticas. *Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias Vol 10, N° 2, 264-288*
- GHIRARDI, M. et al (2014). Teaching Sequence for Learning the Concept of Chemical Equilibrium in Secondary School Education, *J Chem. Educ.* 2014, 91, 59-65.
- MONCALEANO, R.H. (2007). La enseñanza del concepto de equilibrio químico. Análisis de las dificultades y estrategias para superarlas. *Tesis doctoral. Departamento*



de Didáctica de las Ciencias Experimentales y Sociales. Valencia: Universidad de Valencia.

QUÍLEZ, J. (2006). Análisis de problemas de selectividad de equilibrio químico: errores y dificultades correspondientes a libros de texto, alumnos y profesores. *Enseñanza de las Ciencias*, 24 (2), 219-240.

QUÍLEZ, J. (1998). Persistencia de errores conceptuales relacionados con la incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier. *Educación Química*, 9 (6), 367-376.

QUÍLEZ PARDO, J. y SANJOSE LÓPEZ, V. (1996). El principio de Le Chatelier a través de la historia y su formulación didáctica en la enseñanza del equilibrio químico. *Enseñanza de las Ciencias*, 14 (3), 381-390.

RAVILOLO, A. y MARTÍNEZ AZNAR, M. (2003). Una revisión de las concepciones alternativas de los estudiantes en relación con el equilibrio químico. Clasificación y síntesis didácticas. *Educación Química*, 14, 60-66.

UN MODELO DE INTERACCIONES A PRIMEROS VECINOS PARA EL ESTUDIO DE SOLUCIONES REALES

Leonardo Robledo Candia, Martín Lavecchia, Mariano H. Fonticelli*
Área Físicoquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata
Calle 47 esquina 115, (1900) La Plata, Buenos Aires, Argentina
*mfonti@inifta.unlp.edu.ar

Introducción

En los cursos básicos de fisicoquímica universitaria se introducen conceptos complejos como el de potencial químico y coeficiente de actividad, y se necesitan estrategias adecuadas para un acercamiento accesible a los alumnos y a la vez riguroso. El estudio de soluciones reales, con desviaciones moderadas del comportamiento ideal, permite abordar estos conceptos desde una perspectiva amplia: (a) mediante trabajo de laboratorio; (b) estudiando los sistemas a través de la termodinámica macroscópica; y (c) interpretando los resultados del laboratorio y las cantidades macroscópicas derivadas de estos experimentos en términos de modelos microscópicos.

En este trabajo presentamos una versión del modelo de soluciones regulares,* utilizando un lenguaje simple, y accesible para curso básico de fisicoquímica. La estrategia para el desarrollo del tema es la de integrar los aspectos relacionados con las tareas e información obtenida en el laboratorio, una teoría macroscópica y un modelo microscópico. Sin embargo, se persigue no perder de vista a qué enfoque corresponde cada una de las cuestiones o herramientas con las que se trabaje.

Hipótesis y Desarrollo del Modelo

El modelo para el estudio de soluciones regulares, de no electrolitos, que presentamos está desarrollado en textos clásicos de fisicoquímica, como la magistral obra de Denbigh [1]. Las hipótesis sobre las que se basa son las siguientes:

- Consideramos moléculas de tamaño, tipo e intensidad de interacciones similares. Por ello, el cambio de volumen de mezcla es muy pequeño o nulo; $\Delta_{mezcla}V \sim 0$.
- Las interacciones entre los constituyentes de una solución binaria (A y B) no son iguales a las que experimentan las moléculas de A con otras de A, ni las de B con otras de B. Esta es la diferencia esencial con las soluciones ideales.
- A pesar de esto último, lo que llevaría a pensar que habría configuraciones energéticamente más favorables, se supone que la distribución de las moléculas en la solución es al azar. En otras palabras, se postula que la variación de entropía, $\Delta_{mezcla}S$, para la formación de la mezcla real es la misma que la correspondiente a una solución ideal.
- Se considera que sólo son importantes las interacciones con los vecinos más cercanos (PRIMEROS VECINOS), y que éstas son aditivas por pares.

En este trabajo se destacan tres estrategias para reforzar conceptos, simplificar los argumentos utilizados y realizar una comparación entre datos experimentales y los resultados de la aplicación del modelo: (a) introducción de funciones termodinámicas de exceso [2]; (b) no utilizar necesariamente una expresión explícita para $\Delta_{mezcla}S$; y (c) comparar cualitativa y cuantitativamente los resultados de la aplicación del modelo con resultados experimentales, y discutir la validez de las hipótesis.

Discutiremos a continuación estos aspectos:

*En el modelo de las soluciones regulares se supone una distribución al azar de las moléculas que componen el sistema.

(a) Al desarrollar las ecuaciones para obtener expresiones de los potenciales químicos y coeficientes de actividad, encontramos que los desarrollos algebraicos se simplifican significativamente si apelamos a las definiciones de funciones termodinámicas de exceso. Las que se definen como la diferencia de la función correspondiente a la solución real, en comparación con una solución ideal. De hecho, el factor de actividad del componente "i", γ_i , puede definirse a partir de la diferencia entre el potencial químico del componente en la solución real y el correspondiente a la solución ideal:

$$\mu_i^{\text{real}} - \mu_i^{\text{ideal}} = RT \ln(\gamma_i) \quad (1)$$

Alternativamente:

$$[\partial G^{\text{Exceso}} / \partial n_i]_{P,T} = RT \ln(\gamma_i) \quad (2)$$

Por tanto, el uso de funciones termodinámicas de exceso no sólo simplifica los desarrollos algebraicos, además, contribuye a la cabal comprensión de los conceptos.

(b) Como se anticipa en la ecuación (2), la expresión del coeficiente de actividad se obtienen a partir de la energía libre de exceso. Como la formación de la solución no implica cambio de volumen ($\Delta_{\text{mezcla}} V \sim 0$), y esta se lleva a cabo a presión constante, $\Delta_{\text{mezcla}} H^{\text{real}} \sim \Delta_{\text{mezcla}} U^{\text{real}}$. Adicionalmente, se supone que $\Delta_{\text{mezcla}} S^{\text{real}} = \Delta_{\text{mezcla}} S^{\text{ideal}}$, entonces:

$$\begin{aligned} G^{\text{Exceso}} &= \Delta_{\text{mezcla}} G^{\text{real}} - \Delta_{\text{mezcla}} G^{\text{ideal}} \\ G^{\text{Exceso}} &= \Delta_{\text{mezcla}} U^{\text{real}} \end{aligned} \quad (3)$$

En la ecuación (3) se hacen evidentes las consecuencias de la introducción de las hipótesis $\Delta_{\text{mezcla}} V \sim 0$ y $\Delta_{\text{mezcla}} S^{\text{real}} = \Delta_{\text{mezcla}} S^{\text{ideal}}$. Dado que el único sumando remanente en G^{Exceso} corresponde al cambio de energía interna del sistema.

(c) En el caso del estudio de la presión de vapor de soluciones binarias, es posible obtener expresiones para las presiones de vapor de cada uno de los componentes; y, partir de estas, las correspondientes constantes de Henry.

Al realizar el ajuste de un conjunto de datos experimentales, en un amplio rango de composiciones, el modelo reproduce razonablemente los diagramas de fase presión de vapor-composición para sistemas que no tienen grandes desviaciones respecto del comportamiento ideal. Por lo que, cualitativamente, resulta una mejora considerable respecto del modelo de las soluciones ideales. En cambio, los valores de la constante de Henry obtenidos a partir de este ajuste, difieren considerablemente de los encontrados a partir de la consideración directa de la información experimental. Esto abre la posibilidad de discutir en profundidad los alcances del modelo, mediante el análisis de las hipótesis a posteriori.

Conclusiones

Se presenta una versión del modelo de soluciones regulares que permite su desarrollo de manera accesible a estudiantes de cursos universitarios básicos de fisicoquímica. La utilización de magnitudes termodinámicas de exceso simplifica las deducciones, refuerza conceptos y facilita el acceso al significado de magnitudes tales como el coeficiente de actividad. Asimismo, la utilización del modelo para interpretar información experimental permite rediscutir las hipótesis y analizar el desarrollo de las deducciones de manera crítica.

Brevemente, esta propuesta permite estudiar soluciones binarias con un enfoque amplio que involucra el estudio experimental, la termodinámica clásica y un modelo microscópico sencillo. Cada uno de estos ejes puede ser abordado de manera accesible y rigurosa junto con los alumnos de los cursos básicos de fisicoquímica.

Referencias

- [1] K. Denbigh, "The Principles of Chemical Equilibrium", Cambridge at the University Press, 1957.
- [2] I. Levine «Fisicoquímica», varias ediciones.



EL TRABAJO INTEGRADOR COMO ESTRATEGIA DIDÁCTICA EN QUIMIOMETRÍA

Norma Tombesi y Mariano Garrido

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

SECCION: 12) Educación en Química

Introducción:

Uno de los principios fundamentales de la formación basada en competencias es que los aspectos teóricos se van enseñando en función de la demanda de la práctica, los conceptos y principios se van construyendo a partir de la práctica y la reflexión sobre el hacer [1]. En este contexto, la integración al interior de cada asignatura (o entre asignaturas) ofrece a los alumnos la posibilidad de prepararse para un futuro profesional en el que deberá realizar tareas o resolver problemas que requieren de la puesta en juego de diversas capacidades de diferente complejidad.

Por otra parte, en la formación basada en competencias las clases prácticas pretenden generar situaciones que tengan cierto grado de similitud con aquellas situaciones que será posible encontrar en la práctica profesional. Esto posibilita la articulación de aspectos teóricos y prácticos, normas y procedimientos, y representa una estrategia significativa en el proceso de aprendizaje ya que se da en un contexto que procura reproducir el ámbito real de desempeño [2]. Una de las estrategias de enseñanza en este sentido es el trabajo integrador, que apunta al planteo de situaciones reales o simuladas de práctica del desempeño laboral a fin de alcanzar un objetivo, resolver un problema o tomar decisiones que pongan en juego distinto tipo de saberes. Tal como lo expresa Van Merriënboer, el primer mandamiento para diseñar un trabajo integrador es unir el mundo del conocimiento y el mundo del trabajo [3]. El trabajo integrador, al articular la reflexión teórica y el análisis de la práctica, permite evitar la parcialización y fragmentación frecuentemente observada en la formación universitaria.

Objetivo:

Se presenta la propuesta de un trabajo integrador para el módulo II: “Los datos y el resultado analítico” de la asignatura Quimiometría. Dado que no es posible durante la asignatura que los alumnos generen sus propios datos experimentales se presentan situaciones y datos que emulan una situación real, para ser analizados en profundidad a fin de resolver una situación problemática implicada en el caso en estudio. Se espera que el trabajo integrador contribuya a la formación del Licenciado en Química, de manera que sea capaz de tener una mirada crítica sobre los resultados obtenidos (por él o por otros) en relación a un problema químico planteado, recabando la información química relevante y tomando, en base a esta información y a su propio criterio (basado en la calidad analítica y la honestidad), decisiones adecuadas tendientes a la resolución dicho problema. Esto implica alcanzar también los siguientes objetivos específicos:

- elegir entre diferentes tipos de muestreo aquellos más adecuados al problema químico planteado.

- representar los datos experimentales para su mejor visualización e interpretación.
- aplicar correctamente diferentes tests de hipótesis para dar respuestas objetivas a problemas planteados en el ámbito académico-profesional.
- expresar con propiedad e informar de manera pertinente los resultados y conclusiones de sus análisis.

Esquema de contenidos:

El módulo profundiza en la obtención de los datos experimentales y su relación con una de las propiedades analíticas más importantes: la representatividad. En este sentido, explora conceptos básicos acerca del muestreo. Luego, se dedica a la visualización y representación de los datos experimentales para terminar con la correcta expresión de los resultados analíticos y su relación con dos de las propiedades analíticas más importantes: veracidad y precisión. De esta manera, la información química relevante se puede utilizar como base para la toma de decisiones que buscan la resolución de problemas químicos.



Propuesta:

Se presenta el estudio de un caso problema que refiere una situación de contaminación de un suelo con un aceite lubricante en la cercanía de dos fábricas. Ambas fabrican el mismo producto, aunque con diferente proporción de sus componentes. Se presentan los informes elaborados por dos laboratorios privados en los que cada uno atribuye el vertido a una empresa diferente (en los informes figura: forma de muestreo, datos experimentales, referencias utilizadas y resultados obtenidos). Los alumnos, separados en grupos, son citados por el poder judicial para actuar como peritos en el caso.

En la propuesta planteada, los alumnos deben analizar todo el procedimiento llevado a cabo por los dos laboratorios privados, desde el muestreo a la obtención del resultado y las conclusiones. Finalmente deberán elaborar un informe que elevarán al juez y serán



llamados a declarar en una suerte de “juicio” donde cuatro docentes representarán los papeles de juez, fiscal y abogados defensores de las empresas sospechadas.

Durante el desarrollo del trabajo los alumnos:

aprenderán los conceptos de: datos, variable, información y resultado, población y muestra.

aprenderán diferentes estrategias de muestreo y decidirán cuál es la más adecuada al problema.

Adquirirán destreza en el manejo de software para realizar gráficos.

Estimarán parámetros poblacionales.

Aprenderán a expresar correctamente un resultado analítico.

Adquirirán la noción de probabilidad y de distribución normal.

Adquirirán dominio de los tests estadísticos más comunes relacionados con poblaciones de distribución normal y no normal para establecer la veracidad y precisión de los resultados.

Referencias bibliográficas

[1] Avolio de Cols, S, Paley S. Apuntes del curso Módulo 3 .Unidad 3:“Enseñar y evaluar en la Universidad. Reflexiones y propuestas basadas en el enfoque de competencias”.

[2] Perrenoud, P. (2000). Réformer l'école sans la briser: de la décision autoritaire au pilotage négocié. Educateur, 8, 40-44).

[3] Van Merriënboer, J. (1999). Cognition and multimedia design for complex learning.

ANÁLISIS DE LOS INSTRUMENTOS DE EVALUACION DE QUIMICA ANALITICA INSTRUMENTAL

Tuttolomondo, María V; Alvarez, Gisela S; Iglesias, Silvia L; Foglia, María L; Mebert, Andrea M; Catalano, Paolo N; Santo Orihuela, Pablo; Antezana, Pablo E; Olivetti, Christian; Galdopórpura, Juan M; Alvarez Echazu, María I; Desimone, Martín F.

Cátedra de Química Analítica Instrumental, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires. C.A.B.A.Argentina.
pablo.e.antezana@gmail.com

Antecedentes: En el año 2010 se estableció un sistema de evaluación que contemplaba la realización de 4 exámenes regulatorios. Esta medida implicaba que la asignatura se regularice con un 75% de los exámenes aprobados, es decir, con la aprobación de 3 de los respectivos 4 exámenes. Se esperaba que este cambio ayudase a la regularización de la asignatura y contribuya a una menor deserción estudiantil en las carreras de Farmacia y Bioquímica. Como mostramos en trabajos anteriores [1,2], estos cambios no sólo fallaron en mostrar cambios en el número de alumnos que regularizaron la materia, sino que sumó en su contra una fuerte baja en la aprobación de los exámenes finales en las fechas inmediatamente posteriores al final de la cursada (9% menos en la regularización de la materia y menos del 50% de aprobación en los finales). En el año 2018 se decidió volver al modelo de 2 regulatorios que exige 100% de aprobación en los exámenes regulatorios.

Objetivos: Nos ha interesado abordar el análisis referido al estudio de la innovación en las prácticas de evaluación en el marco de la enseñanza universitaria de la asignatura Química Analítica Instrumental de la UBA. En particular, nos enfocamos en establecer valores cuantitativos en referencia a la cantidad de alumnos que aprobaron la asignatura en cada uno de los modelos, de 2 o 4 exámenes regulatorios.

Descripción: Los contenidos evaluados fueron siempre los mismos pero distribuidos en 2 o 4 exámenes. Se analizó la cantidad de alumnos que finalizaron con condición de alumnos regulares entre los años 2008 a 2010, lo que comprende un período donde se utilizó el modelo de 2 parciales regulatorios y se los comparó con los períodos 2015-2017 (4 exámenes regulatorios) y con el período 2018, donde se adoptó nuevamente el sistema de 2 exámenes para la regularización de la materia.

Resultados: Durante los años en los que la regularización de la asignatura QAI se lleva a cabo mediante 2 exámenes (2015-2017), el porcentaje de regularización fue del 83% mientras que cuando se tomaron 4 regulatorios fue del 72%. El cambio al sistema de 2 exámenes en 2018 arrojó el mismo valor que en el período estudiado de 4 exámenes. Paralelamente, la cantidad de alumnos que aprobaron el examen final en las fechas inmediatamente posteriores a la finalización del curso disminuyó en más de un 70% al usar el modelo de 4 regulatorios (del 70% al 20%). En el año 2018, este valor escaló al 61,2%

Conclusiones: El cambio en el número de exámenes no sólo no afectó al número de alumnos que regularizaron la materia, sino que vino aparejado de un aumento significativo más del 50%) del número de alumnos que aprobaron el examen final en las fechas inmediatamente posteriores a la finalización de la cursada. Lo que se percibe en el alumnado como "obligación" de estudiar todos los temas, a corto plazo termina siendo beneficioso a la hora de rendir los exámenes finales.

Bibliografía:



[1] 1º Jornadas Nacionales de Enseñanza de Farmacia y Bioquímica : reflexionando el presente, planificando el futuro. **EXÁMENES AL COMPÁS DEL 2 X 4.** Tuttolomondo, María V; Iglesias, Silvia L; Alvarez, Gisela S; Foglia, María L; Mebert, Andrea M; Catalano, Paolo N; Santo Orihuela, Pablo; Olivetti, Christian; Galdopórpora, Juan M; Alvarez Echazu, María I; Desimone, Martín F. 1a ed.- Córdoba: Universidad Católica de Córdoba, 2018. Libro digital, PDF pp 46. Archivo Digital: descarga ISBN 978-987-46577-8-7.

[2] 1º Jornadas Nacionales de Enseñanza de Farmacia y Bioquímica : reflexionando el presente, planificando el futuro. **FACTORES ASOCIADOS A LA DESERCIÓN EN LOS PRIMEROS AÑOS DE LA UNIVERSIDAD.** Hermann, Romina; Calcagno, María L.; Marina Prendes, María G.; Fellet, Andrea. 1a ed.- Córdoba: Universidad Católica de Córdoba, 2018. Libro digital, PDF pp 46. Archivo Digital: descarga ISBN 978-987-46577-8-7.

ERRORES CONCEPTUALES Y OBSTÁCULOS EN EL APRENDIZAJE DE LA ISOMERÍA ESPACIAL DE COMPUESTOS CÍCLICOS EN UN CURSO UNIVERSITARIO DE QUÍMICA ORGÁNICA.

Lucas Andrés Dettorre^{1,2}, Esteban Darío Gudiño^{1,2}, María Belén Sabaini² y Ana Laura Valino^{1,2}.

¹Instituto de Ciencias de la Salud, Universidad Nacional Arturo Jauretche.

²Departamento de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Quilmes.

ldettorre@unq.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Uno de los tópicos que más obstáculos presenta en el aprendizaje de la Química Orgánica es la isomería espacial o estereoisomería. Esto se debe, en parte, a que los estudiantes deben construir habilidades específicas, a las que se las conoce como habilidades visoespaciales, relacionadas con la inteligencia espacial, fundamentales para comprender cómo se distribuyen o disponen los átomos o grupos de átomos en tres dimensiones. En este sentido, numerosos trabajos reconocen la dificultad que representa para los estudiantes el manejo de representaciones tridimensionales, incluso en el ámbito universitario (Perren y Odetti, 2006; Pérez Benítez, 2008).

Es posible distinguir tres tipos de habilidades visoespaciales: 1) la visualización, o la habilidad de percibir objetos tridimensionales a partir de representaciones bidimensionales; 2) la orientación, o capacidad de imaginar cómo varía una representación desde distintas perspectivas; y 3) la operación, que consiste en reconocer los efectos producidos por rotación, reflexión, etc. (Fensham, 2002).

Siguiendo esta línea, se desarrolló una secuencia de actividades destinadas a indagar errores conceptuales comunes y obstáculos del aprendizaje asociadas al estudio de la isomería conformacional y configuracional de ciclohexanos polisustituidos. Estas actividades fueron realizadas de manera presencial por 33 estudiantes de una comisión de un curso universitario de Química Orgánica de la carrera de Bioquímica de la Universidad Nacional Arturo Jauretche (UNAJ) durante el segundo cuatrimestre de 2018.

METODOLOGÍA

Se propuso a los estudiantes que, en una hora, resolviesen un problema relacionado con el tema en estudio luego de finalizar la exposición y resolución de problemas relacionados a la temática. Los estudiantes contaron con una semana para revisar los contenidos de la clase. A continuación, se muestra el enunciado de problema:

Dado el (1R,2S,5R)-2-isopropil-2-metilciclohexanol (conocido comúnmente como (-)-mentol), realice las siguientes actividades, justificando adecuadamente sus respuestas:

Actividad 1) Dibujar la proyección de líneas, cuñas y guiones.

Actividad 2) Analizar la estabilidad conformacional del compuesto.

Actividad 3) Determinar si este compuesto es más o menos estable que el isómero (1R,2R,5R).

Actividad 4) Determinar si su enantiómero:

a. Es más o menos estable.

b. Es levógiro o dextrógiro.

Actividad 5) Dibujar la proyección de Newman C1-C2 y C4-C5 para el conformero menos estable del (-)-mentol.

RESULTADOS

Al analizar las respuestas de los estudiantes fue posible evidenciar que:

- En la actividad 1), si bien todos intentaron resolver la actividad, sólo 19 estudiantes formularon una representación de líneas, cuñas y guiones en la que asigna adecuadamente la configuración absoluta (*R/S*), de los cuales tres no muestran cómo se realizó tal asignación. En relación a los demás estudiantes, 4 no utilizan cuñas y guiones, y los demás, sustituyen radicales alquílicos (por ejemplo, el grupo isopropilo por etilo, propilo o t-butilo) o intercambian cuñas por guiones y viceversa. Lo llamativo es que no representan regioisómeros, es decir, que dibujan los sustituyentes en las posiciones asignadas según el nombre IUPAC.
- En la actividad 2), a pesar de que todos resolvieron la actividad, existen problemas al convertir la proyección de la actividad 1 en representaciones de los confórmeros de silla. Tres estudiantes representan el enantiómero (por reflexión de la estructura de la actividad anterior), 4 la convención para dibujar el esqueleto del anillo y 8 ubican incorrectamente sustituyentes axiales y ecuatoriales. En relación al análisis conformacional, se observó que 4 estudiantes no representan ambos confórmeros, tres interconvierten incorrectamente las conformaciones de sillitas (cambian la configuración de uno o más carbonos quirales) y 9 no representan ni analizan las interacciones 1,3-diaxiales. Algunos reconocen las interacciones sustituyente-hidrógeno, pero no las interacciones entre sustituyentes distintos de hidrógeno. Por último, ninguno comete errores al en relación a la posición de los sustituyentes en la cadena principal.
- En la actividad 3): sólo la resuelven 27 estudiantes, de los cuales 4 asignan incorrectamente la configuración de uno o más carbonos, 3 no analizan la estabilidad conformacional (no representan ninguno de los dos o solo uno de los confórmeros) y otros 4 realizan un análisis incorrecto (afirman que el diastereómero del (-)-mentol es más estable, debido a que lo representan inadecuadamente en la proyección silla o no identifican todas las interacciones 1,3-diaxiales). De la totalidad de las resoluciones, solo cuatro son correctas (no cometen errores).
- En la actividad 4): sólo la resuelven 21 estudiantes, de los cuales 2 lo hacen de manera correcta y completa, incluyendo el análisis conformacional del enantiómero. De los 19 restantes, únicamente cuatro resuelven la actividad de manera parcial (no resuelven un solo inciso o no justifican su resolución), los demás cometen errores al asignar o justificar la actividad óptica o al analizar la estabilidad conformacional del (+)-mentol.
- A la actividad 5): un solo estudiante la resuelve correctamente. De los diez que intentaron o comenzaron a resolverla, tres lo hicieron parcialmente (no colocan todos los sustituyentes en la proyección de Newman o lo hacen de manera incorrecta para alguno de los átomos de carbono sustituidos), cinco cometen errores, ya sea por representar las proyecciones de Newman para ambos enlaces C-C eclipsados (correspondiente a una conformación de bote, no de silla) o dibujan dos proyecciones de Newman por separado, desconectando enlaces C-C.

CONCLUSIONES

A partir del análisis de las respuestas de los estudiantes, fue posible identificar numerosos obstáculos relacionados no solo con el uso de habilidad visoespaciales en el análisis y escritura de representaciones moleculares, sino además en el uso de diversos lenguajes específicos y sus convenciones para formular tales representaciones. En este sentido, resulta fundamental que durante la enseñanza se expliciten las reglas utilizadas para decodificar e interpretar estas representaciones, a la vez de emplear recursos que promuevan la percepción del carácter espacial de las estructuras. Finalmente, es necesario emplear diferentes representaciones para una



misma estructura molecular y hacer explícito cómo se convierte una presentación en otra.

REFERENCIAS

- Perren, M. y Odetti, H. (2006) Dificultades especiales en un curso de Química General. *Educación en la Química*, 12 (1): 3-11.
- Fensham, P. (2002). Implications, large and small, from chemical education research for the teaching of chemistry. *Química Nova*, 25(2): 335-339.
- Pérez Benítez, A. (2008) La equivalencia entre las paridades de los intercambios de dos sustituyentes y las reflexiones especulares, en la determinación de la quiralidad de átomos tetraédricos: ¡Una demostración con espejos! *Educación Química*. 19 (2): 146-151.



“EL DESAFÍO DE ENSEÑAR Y APRENDER QUÍMICA JUNTOS, PERO NO TANTO...”

Cura, Sandra Zoraida^{1,2}; Galeano, María Fernanda¹, Palermo, Pedro Vicente¹; Milanta, Gisela¹

¹Cátedra de Química Inorgánica y Orgánica, Depto Cs. Básicas, Facultad de Ciencias Veterinarias. ²Facultad de Ingeniería-UNLPam. Universidad Nacional de La Pampa. Calle 5 y 116, CP.6360; General Pico, La Pampa. sandracura@hotmail.com

Introducción y Fundamento

Nuevas necesidades en el ámbito educativo, requieren de la implementación de medios adecuados para satisfacerlas. El desafío de acompañar los cambios dinámicos que ocurren, requiere de nuevas propuestas enmarcadas en un contexto de calidad educativa con protagonistas comprometidos en los procesos de enseñanza y aprendizaje.

Importantes investigaciones acerca del desarrollo cognitivo han demostrado la existencia de diferentes modos de aprender, representar y de utilizar el saber, lo cual constituye un crucial desafío para el sistema educativo cuya tendencia es la de suponer y actuar como si los procesos de aprendizaje fuesen homogéneos y como si desde una evaluación uniforme se pudiese poner de manifiesto el nivel de aprendizaje del alumno (Gardner: 1997- 26). Los jóvenes construyen un nuevo vínculo con el conocimiento a partir de un conjunto de tecnologías digitales -desde las redes sociales hasta los dispositivos móviles- que se encuentra a menudo a una distancia sideral de los protocolos educativos de las escuelas a las que concurren. Según Castells (2007), existe una brecha tecnocultural entre los jóvenes y un sistema escolar que no ha evolucionado junto a la sociedad. Hoy los jóvenes acceden a la información a través de la Web, construyen sus comunidades utilizando los dispositivos móviles, se comunican en las redes y se divierten jugando en entornos virtuales, en cuanto a nuestro rol como docentes, esto nos desafía a superar las prácticas ritualizadas, mecánicas o convencionales de la institución educativa, admitir que los individuos aprenden de formas distintas y muestran diferentes configuraciones intelectuales y tratar de desarrollar verdaderos procesos de comprensión, que son los que permiten al alumno usar conceptos y habilidades adquiridos en la escuela para iluminar problemas nuevos o desconocidos o llevar a cabo nuevos conceptos (Gardner H. :1998-215).

Debemos enfatizar en la idea central que encierra esta noción: existen diversos modos de estudiar, buscar, adquirir y comunicar conocimientos disciplinares según los distintos ámbitos y las diversas disciplinas académicas, y por tal motivo, esos modos deben ser intencionalmente enseñados y conciernen a la responsabilidad docente es decir , los elementos que convergen en un espacio virtual propuesto por las Cátedras están eficazmente planeados para desarrollar procesos pedagógicos en un modelo institucionalizado de educación.

Se “expande” de esta manera el aula universitaria, debido a la posibilidad de una interacción constante sincrónica y asincrónica que ocurre en el conjunto de entornos donde, con base en un programa académico, se lleva a cabo el proceso de enseñanza-aprendizaje.

Este espacio, denominado como espacio virtual (Peters 2002) y ambiente de aprendizaje (Enríquez V, 2008, p. 267), se refiere a los entornos virtuales de trabajo, donde se disponen diversas herramientas, materiales y servicios que permiten que profesores, estudiantes y académicos puedan realizar sus respectivas tareas en un entorno digital.

Metodología

En el actual contexto de la educación resulta de primordial interés la promoción de medidas tendientes a apoyar a los estudiantes contribuyendo a retenerlos y facilitar su avance en la carrera. Una de ellas es acompañamiento de los cursantes a Química Inorgánica y Orgánica a través del “GRUPO DE AYUDA MUTUA” (G.A.M.) definido como un grupo de estudiantes avanzados en la carrera, que junto a los docentes de la Cátedra colaboran con todos aquellos ingresantes que tienen dificultades durante el desarrollo de la asignatura, fomentando el aprendizaje autónomo mediante el trabajo en grupos, desarrollando capacidades de apropiación del conocimiento, en este sentido el intercambio con estudiantes avanzados ha demostrado que puede ser motivador y estimulante en la superación de obstáculos.

Sumado a la necesidad de acompañamiento, asistimos a enormes cambios en lo que a la forma de conectarse y relacionarse entre estudiantes y docentes se refiere; por lo que la fugacidad de las conexiones y la velocidad de transmisión de información nos conducen a replantearnos nuevas formas de intercambio. Es así que junto con los integrantes del Grupo GAM se diseñó e implementó un sistema de ejercitación y autoevaluaciones virtuales en la plataforma Moodle, previa a las fechas de parciales de la asignatura, que permitió a los estudiantes determinar en forma sencilla el grado de aprendizaje alcanzado en los temas propuestos. Por otro lado nos cuestionamos de qué forma podemos los docentes llegar de forma significativa e inmediata a los estudiantes. También recurrimos a formas de comunicación que representan y son inherentes al hoy; tal es el caso de redes sociales ampliamente difundidas como WhatsApp e Instagram para comunicarnos, para solventar dudas, coordinar horarios de consulta; se comparten videos académicos, fotos o audios; cualquier formato es válido a la hora de enseñar.

Se propone un método de trabajo activo y autodirigido, lográndose cierto nivel de independencia que permite que los estudiantes participen constantemente en la adquisición de su conocimiento estimulando el autoaprendizaje y la autoevaluación.

Según lo plantea García Aretio: “Esta independencia la podemos entender desde dos perspectivas (Moore y Kearsly, 1996), en primer lugar como independencia con respecto al instructor en las dimensiones espacio- temporales en que sucede el acto de enseñar-aprender a la que ya nos hemos referido. En segundo término se destaca el hecho que ahora aquí más nos interesa, el de que el estudiante toma decisiones en torno a su propio proceso de aprendizaje, el estudiante determina el cuándo, dónde y cómo realizar su aprendizaje. Evidentemente aquí se enfatiza el mayor grado de responsabilidad que asume el estudiante. De esta manera el aprendiz no se ve forzado a seguir el ritmo del profesor o el de los restantes compañeros del grupo. Por su parte el docente incrementa la motivación, presentando por un lado problemas reales y por otro, simulaciones adecuadamente seleccionadas convirtiéndose así en un tutor del aprendizaje, los estudiantes del grupo GAM ayudan a formular los problemas, explorar alternativas y tomar decisiones efectivas.

A modo de reflexión...

La sociedad del conocimiento demanda nuevas formas de enseñanza que deberán adaptarse a las necesidades actuales en un tiempo en que la conectividad está instalada en nuestro diario quehacer. En tal sentido el uso de la Plataforma Moodle potencia características favorables cuyo énfasis se fundamenta en la interrelación atemporal entre el docente y el estudiante y entre los estudiantes entre sí, diseñando un espacio donde se propone la comunicación a través de una interacción no física y a la vez inmediata y en



constante avance, por lo que debemos encontrar la forma de apropiarnos de las mismas, estar al tanto de su permanente evolución y transformación, para poder utilizarlas como una herramienta que construya verdaderas Comunidades de Aprendizaje.

Bibliografía:

Cardoso, J., Gamarnik, G. y Roig, Hebe (2007) "Procesos de abandono y permanencia en el programa de educación a distancia UBA XXI. La institución y los actores" En: *V Encuentro Nacional y II Latinoamericano. La Universidad como objeto de investigación*. Cipolletti, UNCo.

Cura, S.Z.; Ferreyra, M.T. Galeano, M.F. "Extendiendo el aula universitaria: repensar la enseñanza y el aprendizaje de química cuando existe mediación tecnológica". Memorias I Jornadas de inclusión de tecnologías digitales en la educación veterinaria. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ciencias Veterinarias, 2018. Libro digital, PDF Archivo Digital: descarga y online ISBN 978-950-34-1729-4

Duderstadt, James J.(2010) " Una Universidad para el siglo XXI." (Tom II). Año 2010, pp.337, 338.

García Aretio, L. (2002) "La educación a distancia De la teoría a la práctica" Editorial Ariel S.A.

GARDNER, H. (1997). *La mente no escolarizada*. Argentina. Paidós.

GARDNER, H. (1998). *Inteligencias múltiples. La teoría en la práctica*. España. Paidós.

Mastache, A.; Los jóvenes estudiantes del siglo XXI: desafíos para la enseñanza. *Democratización de la Universidad. Investigaciones y experiencias sobre el acceso y la permanencia de los/as estudiantes*, Educo, pp.167-202 (2011).

MORÍN, E.(2001). *Los siete saberes necesarios para la Educación del Futuro*. Argentina. Ed. Nueva Visión.

MORÍN, E. (2001). *La cabeza bien puesta. Repensar la reforma. Reformar el pensamiento*. Argentina. Nueva Visión.

Zabalza Beraza, Miguel Ángel (2000). "Enseñando para el cambio. Estrategias didácticas innovadoras". *Actas del XII Congreso Nacional y I Iberoamericano de Pedagogía: Cambio educativo y educación para el cambio*. Tomo I, 241-271.



LEER Y ESCRIBIR PARA APRENDER QUÍMICA

¹Laura Dalerba, ¹Teresa Quintero, ¹Silvina Brandana, ²Marcela Altamirano y ²Sandra Miskoski.

Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC), Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, ¹Departamento de Física. ²Departamento de Química. Dirección: Ruta N° 36 Km 601, (5800) Río Cuarto, Córdoba, Argentina. Correo electrónico: tqintero@exa.unrc.edu.ar.

Sección: Educación en Química

Introducción

Por lo general, en la universidad cuando se enseñan las diferentes disciplinas no se problematizan la lectura y la escritura disciplinar, porque se considera que son habilidades ya adquiridas en los ámbitos educativos previos. No obstante, si se analiza la situación desde otra perspectiva, se puede decir que en la universidad el estudiante toma contacto con materiales curriculares, y en particular textos disciplinares, muy diferentes a los que ha usado en la escuela secundaria. El estudiante se encuentra con una cultura disciplinar que le es extraña, con nuevos géneros discursivos que conllevan diferentes propósitos sociales, lo que implica un nuevo uso de la lengua que ha de ser aprendido. Se considera entonces, la necesidad de un nuevo aprendizaje de la lectura y la escritura de la disciplina en el contexto de uso, lo que requiere su enseñanza (Carlino, 2005; Moyano, 2007). En este marco, se presenta el estado de avance de un proyecto educativo innovador, orientado a la formación de Licenciados, Analistas y Profesores en Química, en el que se aborda la enseñanza y el aprendizaje de la escritura y de la lectura en la disciplina como herramientas para la apropiación de contenidos del campo, teniendo como principal objetivo facilitar la progresiva integración de los estudiantes a la cultura académico-científica universitaria.

Avances del Proyecto

a) *Prácticas de escritura disciplinar*

Aprender ciencias es como aprender otro idioma, un proceso que va más allá de aprender nuevas palabras y nuevas estructuras gramaticales (Lemke, 1997). Se entiende que, si los estudiantes tienen dificultades para expresarse en términos del lenguaje de las disciplinas, no estarán en condiciones de comprender las construcciones particulares del mundo que construye cada ciencia y cada profesión (Carlino, 2013). En esta línea, se han analizado las guías e informes de laboratorio en las asignaturas objeto de estudio, en función de las habilidades cognitivo-lingüísticas planteadas por Jorba (2000) y la caracterización de las prácticas de escritura propuesta por Novo (2011)¹. A

¹ Novo (2011) caracteriza los modos de escritura, por evocación a conocidos personajes literarios, en términos de *escribiente*, *escribidor* y *escritor*. Según la autora, el *escribiente* efectúa una escritura mecánica de copia o reproducción de textos, con rapidez y eficiencia, perdiendo capacidad reflexiva, autonomía, posibilidades de revisión y de diálogo entre la palabra ajena y la propia. En cambio, el *escribidor* realiza una escritura estratégica habiendo desarrollado su competencia para la producción eficaz de textos; su modelo es reproductivo, igual que el del *escribiente*, aunque en este caso no se trata de una reproducción literal del texto sino de una utilización estandarizada de recursos escriturales acorde

partir de esta primera fase de análisis se ha avanzado en la revisión del diseño de las prácticas experimentales, siguiendo el modelo de deconstrucción y construcción del informe científico, en base al análisis de artículos científicos como género característico de las disciplinas, usando la propuesta pedagógica para la enseñanza del lenguaje planteada por Moyano (2005).

b) *Prácticas de lectura disciplinar*

El Enfoque Transaccional de la Lectura propuesto por Rosenblatt (2002), es un modelo teórico que concibe a la lectura como una actividad compleja, una experiencia, en la que se construyen significados y se otorgan sentidos a partir de las transacciones entre lector(es), texto(s) y contexto(s). En correlato, a fin de aproximarse a conocer cómo leen los estudiantes y cómo ello incide en sus aprendizajes, se han analizado una serie de actividades de lectura en las asignaturas objeto de trabajo, considerando la tipificación de las prácticas de lectura formulada por Manguel (2006)². En base a los resultados preliminares del análisis se ha avanzado en el diseño de estrategias para analizar textos académicos disciplinares, modelar su lectura, identificar tramas textuales y procedimientos discursivos utilizados.

Referencias

Carlino, P. (2005). *Escribir, leer, y aprender en la universidad. Una introducción a la alfabetización académica*. Buenos Aires: Fondo de Cultura Económica.

Carlino, P. (2013). Alfabetización académica: diez años después. *Revista Mexicana de Investigación Educativa*, 18 (57), 355-381.

Jorba, J. (2000). La comunicación y las habilidades cognitivo-lingüísticas. En J. Jorba, I. Gómez y A. Prat (eds.), *Hablar y escribir para aprender. Uso de la lengua en situación de enseñanza-aprendizaje desde las áreas curriculares* (pp. 29-49). Barcelona: Síntesis.

Lemke, J. (1997). *Aprender a hablar ciencia*. Barcelona: Paidós.

Manguel, A. (2006). Cómo Pinocho aprendió a leer. En A. Manguel, *Nuevo elogio de la locura* (pp. 45-60). Buenos Aires: Emecé.

Moyano, E. (2007). Enseñanza de la lectura y la escritura basada en la teoría de género y registro LSF. *Revista Signos*, 40 (65), 573-608.

Novo, M. C. (2011). Escribientes, escribidores o escritores. Para qué enseñar escritura a los estudiantes de humanidades en América Latina. *Actas III Coloquio Nacional de Filosofía*. UNRC, Río Cuarto, Argentina.

Rosenblatt, L. M. (2002). *La literatura como exploración* [1^a. ed., 1938]. México: Fondo de Cultura Económica.

a las exigencias de cada situación. Mientras que el *escritor* practica una escritura creativa, entendiéndose aquí la escritura no como simple repetición sino como creación; la figura del escritor -a diferencia de las del escribiente y el escribidor- da cuenta del potencial epistémico, transformador y, por lo tanto, emancipatorio de la escritura.

² Manguel (2006), rememorando clásicos de la literatura infantil, asocia las prácticas de lectura a las figuras de "Pinocho" y "Alicia". "Pinocho" aprendió a leer, sin embargo, su historia muestra que no se convirtió en lector, aprendió a decodificar, a obedecer a los textos, pero el relato de su aprendizaje se detiene allí, no transformó sus lecturas en experiencias. "Alicia" juega con los significados, avanza entre la apropiación y el distanciamiento, libera al lenguaje para explorar el mundo y para construir otros mundos, posee la osadía necesaria para ir más allá del texto, para trascenderlo. Resumidamente, parafraseando al autor, las prácticas lectoras resultan mecánicas, lineales y reproductivas en el primer caso, y creativas, autónomas y reflexivas en el segundo.

**INSTALACIÓN DE COMPOSTAJE DE RESIDUOS VEGETALES DE LA
PREPARACIÓN DE LOS ALMUERZOS EN ESCUELAS DE EDUCACIÓN BÁSICA DE
LA CIUDAD DE ARROIO GRANDE_RS_BRASIL.**

Autores: Éder Coutinho, Alessandra Albuquerque Vilela

ederc@pelotas.ifsul.edu.br

Praça XX de setembro, nº 455, Pavilhão BONAT, Sala 468
96.015-360 Pelotas RS BRASIL

Introducción:

Este trabajo de conclusión de cursada es parte de las estrategias didácticas adoptadas para la enseñanza-aprendizaje (E/A) del concepto de *compostaje*, contenido del Curso Superior de Tecnología en Saneamiento Ambiental en un Instituto Federal en el Sur de Brasil. Motivó el desarrollo de esta estrategia el problema actitudinal de la idea de que poner el residuo en la puerta de la casa para ser recogido el problema termina, aún presente en muchas de las ciudades.

El saneamiento es un mundo aparte: es una industria que despierta gran pasión y entusiasmo. Implica una relación profesional actuando con muchas vidas, durante décadas. Es un sector animado y vibrante, que necesita desarrollarse y, con respecto al tema de este proyecto, mejorar su regulación, para que muchas de las mejores actitudes se vuelvan "frecuentes" y que lo peor se convierta en algo más raro, este trabajo tiene entonces en la formulación de situación problemática de la relación entre el sector sanitario y el medio ambiente, la pregunta directriz: Cómo motivar a la comunidad escolar sobre la regulación de las aguas residuales sanitarias a partir de la instalación de compost, caracterizando la práctica del compostaje como contribución a las diversas formas de protección del medio ambiente y recursos hídricos. La configuración física de los servicios de saneamiento involucra actividades cíclicas, de venta desde mayoristas a minoristas/distribución, formando cadenas de sistemas de abastecimiento (SAS) y alcantarillado sanitario (SES) según la descripción del cuadro 01, en anexos.

El objetivo de esta presentación es relatar las acciones didácticas desarrolladas tendientes a construir un modelo de instalación del proceso de compostaje en las escuelas de educación básica de la cuenca del Merín-San Gonzalo (cuadro 02) con el propósito de reciclar los residuos vegetales de la preparación del almuerzo en el ambiente escolar para despertar el interés de los maestros, padres y estudiantes sobre la práctica de la separación adecuada de otros desechos reciclables, .

Desarrollo:

La secuencia de enseñanza de contenidos para este trabajo (Pro Bueno, 1995) ha sido organizada en tres etapas:

- Etapa I (X_{E1}): Estudios sobre materia orgánica, explotación agrícola de residuos, sensibilización en el entorno escolar y formas de instalación de compostador | Módulo 1
- Etapa II (X_{E2}): Modelo de instalación y inicio del proceso de compost | Módulo 2; y
- Etapa III (X_{E3}): Diagnóstico de los pasos de instalación y aceptación | Módulo 3.

El diseño del experimento conta con etapas según las siguientes actividades:

- Búsqueda de literatura y revisión bibliográfica. Elaboración de materiales de divulgación y sensibilización para una rueda de conversación a partir del uso de información de investigación similar; Definición de compostaje en compost o pilas.
- Búsqueda de ideas previas, en entrevistas individuales grabadas ante la presentación de 15 figuras por parte del docente y alumna_graduación que sugieren concepciones del tema (Pré-test);
- Actividad experimental con diferentes tipos de compostadores;
- Análisis y valoración de las hojas de trabajo realizadas en grupo (Cuadro 03);
- Observación experimental de cómo medir el pH y la temperatura;
- Puesta en común en clases, reconocimiento de figuras (Cuadro 04), ejercicios individuales en momentos seleccionados;
- Observación experimental de cómo mover la leira o pila para promover la aireación de la misma; y
- El contraste con el cuestionario inicial; Postest, elaboración de heurísticos y puesta en común del ejercicio general de la Unidad Didáctica.

Resultados y discusión:

Buscase determinar un promedio de habitantes que no conozca ninguno de los conceptos del tema compostaje planteados de acuerdo al pretest.

En la evaluación final hacer la determinación percentual de personas del ambiente escolar involucrados adecuadamente en las problemáticas presentadas. Averiguar si la deficiencia conceptual presentada en el pretest se supera en la evaluación final; recolectar y hacer la transformación de datos de forma a escribir o que demostraron los resultados de la aplicación de un instrumento (cuestionario) como postest luego de la evaluación final.

Y también establecer que esta experiencia es contextualizado en Arroio Grande (32° 14 ' 15 "S 53° 05 ' 13 |" W), altura de 22 m y superficie de 2544.8 km²; Tomar conciencia que este espacio ambiental en el extremo sur de Brasil, perteneciente a uno de tres regiones hidrográficas de Rio Grande do Sul, que es la demarcación hidrográfica del Litoral.

. Tiene 25,961.04 km², que abarca 9 (nueve) condados, con una población estimada de 890.648 habitantes (IBGE, 2010); Teniendo como principales cursos de agua de los arroyos Pelotas, Passo das Pedras, Basílio, Chasqueiro, Grande, Juncal, Chuí, do Vime, Seival, Minuano, Lageado, Taquara, Candiota, Butiá, Telho, do Quilombo, y los ríos Piratini e Jaguarão, además del Canal São Gonçalo, que enlaza entre la Lagoa Mirim y la Laguna de los Patos. Llevar la comprensión de que los principales usos del agua de esta cuenca son para la irrigación y el abastecimiento humano y animal.

Referencias bibliográficas:

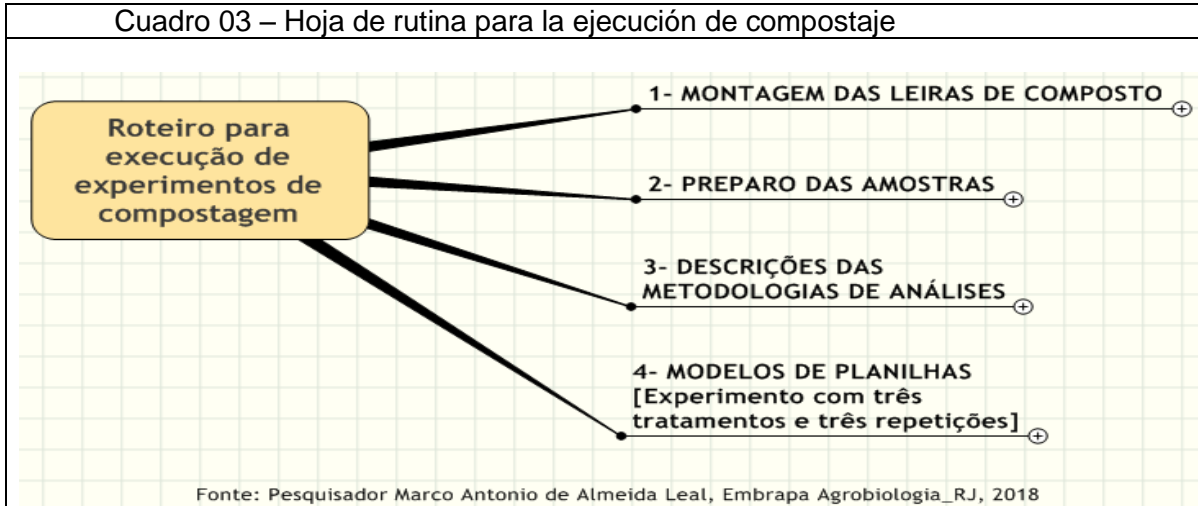
- 1- GARCIA ARQUES, J.J., PRO BUENO , A. y SAURA LLAMAS, O. 1995. Planificación de una unidad didáctica: **El estudio del movimiento**, Rev. **Enseñanza de las Ciencias** 13(2) 211-226 [13], ESPAÑA.
- 2- EMBRAPA. CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE SOLOS. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, RJ. 1997. 212p.
- 3- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C. A.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre: UFRGS, 174p.(Bol.Téc.,n° 5). 1995.

Anexo I : Cuadros y algunas figuras pertinentes a investigación

Cuadro 01 – Servicios de saneamiento	
ABASTECIMIENTO DE AGUA	SANEAMIENTO
Capturar	Enlace
Aducción	Colección
Tratamiento	Interceptores de
Distribución	Tratamiento
Enlace	Emisarios de
Medición	Emisiones de efluentes
De facturación	Destino de los lodos tratados



Cuadro 03 – Hoja de rutina para la ejecución de compostaje



Cuadro 04 - Algunas figuras pertinentes a investigación



**DISEÑO DE UNA PRÁCTICA DE LABORATORIO PARA LA ENSEÑANZA DE
SEPARACIÓN DE MEZCLAS LÍQUIDAS POR DIFERENTES TÉCNICAS DE
DESTILACIÓN**

Gretel Fitó Friedrichs, Guido Deluchi

Instituto de Ciencias, Universidad Nacional de General Sarmiento, J. M. Gutiérrez 1150,
Los Polvorines (B1613GSX), Prov. de Bs. As., Argentina.
E-mail: gfito@campus.ungs.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Laboratorio II es una materia correspondiente al segundo año de la Tecnicatura Superior en Química (TSQ) con carga horaria de 8 hs semanales (128 hs totales). La materia es de carácter fundamentalmente práctico, donde los estudiantes ejecutan procedimientos relacionados a distintas técnicas de química orgánica, como así también adquieren conceptos de seguridad en el laboratorio. La dinámica de la clase consta de una explicación de los fundamentos teórico-prácticos de cada tema antes de realizar la práctica. Los estudiantes cuentan con una Guía de trabajos prácticos donde se detallan las consignas de cada trabajo. Las prácticas de laboratorio comprenden purificación de sólidos orgánicos por recristalización, separación de mezclas por extracción líquida-líquida, por distintas técnicas de destilación, por columna cromatográfica y síntesis, purificación y cuantificación de sustancias. Se realizan de manera individual siempre que sea posible con el objetivo de estimular el desarrollo máximo de las capacidades de los alumnos y fortalecer su confianza en el trabajo de laboratorio. Un eje transversal de este curso junto con otras materias de la TSQ, es la confección de un cuaderno de laboratorio, donde se debe registrar el trabajo realizado de forma clara y ordenada. Otro aspecto importante de esta materia, es formar a los estudiantes en la interpretación y redacción de protocolos de técnicas de laboratorio y promover la búsqueda bibliográfica de los mismos. Para regularizar la materia tienen que aprobarse 3 exámenes parciales, y los informes vinculados a cada actividad experimental. Además, los docentes a cargo efectúan un seguimiento del progreso individual, que es finalmente expresado en una nota de trabajo experimental. Se espera que al finalizar el curso de Laboratorio II, los estudiantes estén en condiciones no sólo de realizar los procedimientos con las habilidades necesarias sino también de manera organizada, con criterio y cierta autonomía.

DESCRIPCIÓN DE LA PROBLEMÁTICA

Dentro de los objetivos específicos de la práctica de separación de mezclas líquidas por destilación, se plantea que los estudiantes adquieran (1) "criterios para seleccionar el método apropiado para diversas situaciones", como también (2) "habilidades para el armado de los diferentes equipos de destilación". La materia contaba con una práctica de laboratorio donde se realizaban una destilación simple y una fraccionada de una mezcla de acetona-agua 1:1 en grupos de a 2 alumnos. En paralelo, se realizaba una destilación a presión reducida de manera demostrativa, donde el personal técnico y docente del laboratorio armaba el equipo y mostraba a los estudiantes su funcionamiento. Decidimos modificar esta práctica porque observamos que al finalizar la actividad, los alumnos no lograban apropiarse de los conceptos experimentales, no pudiendo establecer diferencias claras entre las distintas técnicas de destilación ya que el mismo diseño de la práctica no lo permitía. Es decir, no se lograba el objetivo de adquirir un criterio para seleccionar una u otra variante, según requiriera la situación.

PLANTEO DE LA PROPUESTA

Enfocándonos en el objetivo específico de aprendizaje (1) se propone una actividad experimental donde se entrega a cada grupo de estudiantes (de 2 o 3 alumnos) una muestra líquida de identidad conocida con el objetivo de determinar la técnica de destilación adecuada para la separación de sus componentes o para su purificación, según corresponda el objetivo indicado en la **Figura 1**. Para ello, deben realizar una búsqueda bibliográfica de las propiedades físico-químicas de la muestra indicada –ej: si la mezcla es azeotrópica o no, el punto de ebullición de la(s) sustancia(s)- y sobre qué variante de destilación es la adecuada para cumplir el objetivo. Deben plantear sus ideas a los docentes para discutir los detalles de la realización de la práctica.

	Mezcla	Volumen (ml)	Objetivo
1	Acetona-agua 1:1	100	Separar componentes
2	Acetona-agua 5:95	100	Recuperar agua
3	Acetona-agua 90:10	100	Recuperar acetona
4	Benzaldehído comercial (pureza desconocida)	50	Eliminar trazas de contaminantes
5	Solvente comercial (pureza <99.5%)	2000	Eliminar trazas de contaminantes
6	Etanol-agua 1:1	100	Separar componentes
7	Etanol-agua 10:90	100	Recuperar agua

Figura 1. Tabla de muestras líquidas y objetivos.

Una vez discutida cada situación en particular, se les pide redactar un protocolo para la técnica seleccionada y realizar la destilación correspondiente, adaptando el material del laboratorio al requerimiento de la muestra. Se les sugiere recolectar fracciones cada 10 ml de destilado y registrar la temperatura para realizar un gráfico de temperatura en función del volumen destilado. Finalmente, se les propone preparar una presentación y exponerla de manera oral, para el intercambio de sus experiencias con el resto del curso, en lugar de la entrega de un informe.

RESULTADOS

El segundo semestre de 2018 se realizó la práctica propuesta en los distintos cursos de la materia y los estudiantes se mostraron entusiasmados en el planteo de la actividad. La búsqueda bibliográfica les permitió involucrarse en la decisión sobre qué técnica seleccionarían dentro del abanico de posibilidades que la misma búsqueda les fue brindando y cómo llevarla a cabo. Dado que en este momento de la carrera los estudiantes aún no tienen conocimiento de todo el material de laboratorio, la orientación de los docentes se enfocó en presentarles el material disponible para realizar la experiencia además de consideraciones generales sobre su muestra.

Luego, cada grupo se encargó de realizar su experiencia y finalmente, de presentar sus resultados abriendo un espacio a la discusión sobre las variantes de las muestras y las técnicas. Además, las presentaciones fueron compartidas por correo electrónico entre los estudiantes para disponer de la información como material de estudio para las instancias de evaluación posteriores.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Uno de los aspectos más relevantes de la actividad propuesta fue que se fomentaron los espacios de discusión entre docentes y estudiantes, tanto de forma individual como de forma colectiva en las distintas etapas de realización de los procedimientos, incluyendo la evaluación de necesidades de materiales y equipamientos de laboratorio, las medidas de seguridad correspondientes, el análisis de resultados y la resolución de inconvenientes.



En particular, si bien algunos estudiantes expresaron tener dificultades en el modo de exponer oralmente los conocimientos adquiridos, el intercambio de las experiencias sirvió para dar a conocer distintas variantes del uso de la técnica de destilación como se pretendía en los objetivos de la materia y en el diseño de esta nueva práctica.

BIBLIOGRAFÍA

“Química Orgánica. Fundamentos teórico-prácticos para el laboratorio”. Lydia Galagovsky Kurman. EUDEBA, 2da edición, 1999

“The organic chem lab survival manual. A student’s guide of techniques”. James W. Zubrick. John Wiley & Sons, Inc, 4th edition, 1997



**ESTRATEGIAS PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO ESTUDIANTIL EN LOS
EXÁMENES DE QUÍMICA INORGÁNICA**

Ana Janeiro, Gretel Fitó Friedrichs

Instituto de Ciencias, Universidad Nacional de General Sarmiento, J. M. Gutiérrez
1150, Los Polvorines (B1613GSX), Prov. de Bs. As., Argentina.
E-mail: ajaneiro@campus.ungs.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Química Inorgánica es una materia inicial de las carreras Tecnicatura Superior en Química, Licenciatura en Ecología e Ingeniería Química de la Universidad Nacional de General Sarmiento. Es correlativa de Química General y mayoritariamente es cursada por alumnos en el segundo semestre del primer año de su recorrido académico. Las clases tienen modalidad teórico-prácticas con carga horaria de 6 hs semanales (96 hs semestrales). Se desarrollan 3 prácticas de laboratorio y 8 actividades experimentales demostrativas. Para regularizar la materia tienen que aprobarse 2 exámenes parciales, 3 informes vinculados a las prácticas de laboratorio y un parcialito por cada actividad experimental. Cada instancia de evaluación tiene la posibilidad de ser recuperada sólo una vez al final del semestre. La aprobación requiere rendir final obligatorio. A pesar de tener una carga horaria relativamente baja, el programa presenta un amplio abanico de temas de Química General, Química Inorgánica propiamente dicha y al final una introducción a los conceptos de química de los procesos industriales. Se ofrecen espacios de consulta tanto dentro del horario de los cursos como fuera de ellos. Son de carácter no obligatorio y brindados por los mismos docentes de la materia.

DESCRIPCIÓN DE LA PROBLEMÁTICA

Nos alerta el hecho de que alrededor del 60% de los alumnos inscriptos no logran aprobar la materia. Durante el semestre, observamos que la mayoría de los estudiantes no lleva la materia al día (lectura de bibliografía, resolución de problemas y redacción de informes) pero tampoco concurren a los espacios de consultas ofrecidos. Dado que se trata de alumnos que ya tienen experiencia de las materias previas, nos preguntamos por qué aquellos estudiantes que claramente necesitan más ayuda durante la cursada no participan de los espacios de consulta o lo hacen muy cerca de la fecha de evaluación contribuyendo a los altos niveles de desaprobación y deserción. Suelen mantener una postura de espectadores donde no interactúan con los docentes a partir de su propia producción. Asistir a una clase de consulta significaría mostrar dudas puntuales que en muchos casos subestiman o les da vergüenza preguntar algo que “deberían saber” por lo que directamente no asisten a esos espacios. Además, aun habiendo aprobado finales de materias previas y los parciales de Química Inorgánica, siguen demostrando dificultad a la hora de rendir el examen final en modalidad oral. Muchos llegan a esta instancia sin integrar los temas entre sí o incluso sin poder desarrollar un tema completo. Estas dificultades vienen dadas por no comprender qué es lo que se pretende a la hora de exponer un tema y pueden profundizarse al punto de que no se animen ni a presentarse, dando lugar a la pérdida de la regularidad. Tal es la falta de apropiación de la vida universitaria en las materias iniciales que se evidencia en estrategias de estudio insuficientes y desconocimiento del uso de los espacios de consultas, entre otros factores. No todos los estudiantes universitarios cuentan con autonomía para desarrollar herramientas de estudio que les permitan avanzar en los contenidos de las materias y preparar el examen final ⁽¹⁾.

Tampoco cuentan con conocimiento familiar de hábitos de estudio ya que en esta Universidad, en particular, el 84% de los alumnos son primera generación de estudiantes universitarios ⁽²⁾. De todo lo planteado se desprende que en las materias iniciales los alumnos todavía necesitan orientación, por lo tanto, éstas tienen el desafío no solo de aportar conocimientos básicos para la formación universitaria sino también hábitos de estudio. ⁽³⁾

PLANTEO DE LAS PROPUESTAS

Se propuso abordar esta problemática en dos instancias. En primer lugar, “Talleres de consulta orientados”, donde se plantea a los estudiantes organizar un día y horario fuera de la cursada para resolver ejercicios de un tema en particular una vez finalizado su desarrollo en clase. Por otro lado, un “Taller para preparar el final de Química Inorgánica”, donde se realiza una autoevaluación inicial en formato de cuestionario para describir sus experiencias previas, como ser “¿Cuánto tiempo dedicaste a preparar el final? ¿Qué material de estudio utilizaste? ¿Estudiaste todos los temas? ¿Cómo te fue? ¿Cuántas veces lo rendiste?”. Luego, se les propone preparar un tema corto y exponerlo de manera oral, a modo de simulacro de examen final.

RESULTADOS

En cada uno de los “Talleres de consulta orientados” ofrecidos durante la cursada de 2018 concurren alrededor del 20% de los estudiantes inscriptos en la materia. Dado que en los espacios de consulta no orientados la concurrencia es baja estamos muy conformes con este nivel de asistencia. Otro aspecto destacable de esta actividad, es que se fomenta llevar al día la materia pues los estudiantes asisten habiendo repasado el tema. Por otra parte, resuelven ejercicios durante el taller de manera individual o en grupos, fortaleciendo la interacción entre estudiantes a partir de la cual se generan grupos de estudio. Además surgen dudas y errores comunes de su propia producción y reciben orientación de los docentes. En los “Talleres para preparar el examen final”, obtuvimos información sobre sus experiencias en finales anteriores. Mayoritariamente estudian solos, dedicando entre 2 y 4 semanas a esta tarea; leen los temas de apuntes y de bibliografía recomendada. Además, por iniciativa propia buscar información por Internet. Expresan tener dificultades en el modo de exponer los conocimientos adquiridos. También comentan que algunos temas que no fueron ampliamente desarrollados en clase quedan sin entender incluso después de rendir el examen. Frente a la consigna del simulacro de examen, las exposiciones individuales dieron lugar a poder aconsejarlos en sus debilidades y resaltar sus fortalezas.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La propuesta es prometedora, los estudiantes se mostraron interesados. Los talleres orientados realizados fueron muy concurridos y cada alumno asistió a más de una propuesta. Para tener resultados cuantificables hay que continuar ofreciendo estos espacios y hacer un seguimiento. En cuanto a los finales esperamos que puedan ganar confianza, adquirir hábitos de estudio y tener autocrítica suficiente para decidir si están listos para presentarse a rendir y finalmente, mejorar el nivel de aprobación de la materia.

BIBLIOGRAFÍA

⁽¹⁾ “El miedo a rendir exámenes: una mirada desde la Neuropsicología Cognitiva.” Lic. Sofía Minvielle. Divulgación universitaria. UNICEN. 13 de abril de 2016

⁽²⁾ “El 84% de los estudiantes de la UNGS son primera generación de universitarios en sus familias”. Marcelo David Ochoa .Observatorio del Conurbano de la UNGS, 2018



⁽³⁾ “Los obstáculos que enfrentan los estudiantes en el primer año universitario y las estrategias construidas para afrontarlos”. B. Franzante M. Hormaiztegui P. Pitter; C. Malugani C Fellay L. Germaniez. XI Coloquio internacional sobre gestión universitaria de América del Sur. II congreso internacional IGLU, Florianópolis 7 al 9 de diciembre de 2011

SECCIÓN: Educación en Química

ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LAS IDEAS PREVIAS SOBRE LA INCORPORACIÓN DEL CONCEPTO TERMODINÁMICO DE CALOR

Gabriela Malanga^{1,2}, Elizabeth Robello^{1,2*}

1- Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Físicoquímica. Buenos Aires, Argentina.

2- CONICET-Universidad de Buenos Aires. Instituto de Bioquímica y Medicina Molecular (IBIMOL). Buenos Aires, Argentina.

*email: erobello@ffyb.uba.ar

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS


En termodinámica, el concepto de calor es de muy difícil comprensión. Cuando se trabaja este concepto, pueden surgir interpretaciones erróneas como la no distinción entre calor y temperatura o igualar calor a energía, considerando al calor como una propiedad que tienen los cuerpos. Para evitar confusiones es indicado establecer una definición del *calor como una transferencia de energía térmica entre dos sistemas*.




Los procesos de apropiación del conocimiento son complejos ya que los conocimientos previos, suelen ser resistentes a ser modificados a partir de nuevas comprensiones (Lion y col., 2018). Es por esto que es importante la visibilización del pensamiento para poder trabajar adecuadamente las ideas previas erróneas. En este sentido, las herramientas tradicionales de enseñanza pueden no ser útiles dado que generalmente no ahondan en lo cotidiano, sobre todo cuando se utilizan en el marco de enseñanza de materias universitaria. La mayoría de las materias de las ciencias duras se transmiten fundamentalmente a través del discurso oral y escrito. Sin embargo, el uso de imágenes cotidianas permiten visibilizar esto concepto ya que no evocan el pensamiento lógico (Granding, 2006)

El objetivo de este estudio fue presentar a los alumnos imágenes potentes que representen situaciones cotidianas o naturales que permitan visibilizar las ideas previas. Así, en un debate posterior, los estudiantes comparan y contrastan ideas (Lion y col., 2018), logrando un cambio conceptual a lo que el paradigma actual indica como calor.

ESTRATEGIA UTILIZADA

A los alumnos se les presentaron las siguientes imágenes. Voluntariamente 5 alumnos de la materia Físicoquímica 2018 (FFYB – UBA) realizaron dicha actividad

IMAGEN	ASOCIACIÓN A IDEA PREVIA ESPERADA
imagen 1 	El sol: calor asociado con la temperatura y a la energía. El calor con una propiedad de los cuerpos.

<p>imagen 2</p> 	<p>Sarten al fuego sostenida por una mano: calor como fuego: como fluido.</p>
<p>imagen 3</p> 	<p>Un oso sobre el hielo, es decir un cuerpo a poca temperatura (el oso) en contacto con un cuerpo a muy baja temperatura (hielo): donde hay transferencia de calor desde el oso al hielo, por la diferencia de temperatura. Se busca que no se asocie el calor con la alta temperatura, es decir que se asocia el calor con la diferencia de temperaturas y no solo con la temperatura.</p>
<p>imagen 4</p> 	<p>Una persona generando calor frontando ramas. Aquí el calor se genera por trabajo. Se espera que ya el estudiante pueda visualizar que el calor no se asocia ni a la energía ni a la temperatura. Que comprenda que esta asociado al movimiento de la energía.</p>

La consigna de trabajo entregada a cada uno de los participantes consistió en las siguientes preguntas acompañadas de las imágenes antes presentadas:

“En termodinámica, el concepto de calor es de muy difícil comprensión. Es por esto que vamos a reflexionar, a través de estas imágenes, qué entendemos sobre el calor. Te pedimos que contestes las preguntas con las ideas que te sugieran estas imágenes.

Ten en cuenta que en todas las imágenes hay calor involucrado.

Observa las siguientes imágenes y responde:

- 1: *¿Qué es el calor?*
- 2: *¿Tiene sentido que se esté produciendo calor en esta imagen?*
- 3: *Teniendo en cuenta la imagen ¿cómo te das cuenta que se está produciendo calor?*
- 4: *¿Cómo explicarías que el calor desaparece cuando se impide la transferencia de energía desde donde el mismo se origina?”*

RESULTADOS

Las imágenes empleadas visibilizaron claramente las ideas previas erróneas de los alumnos. Se muestran algunas de las respuestas obtenidas.

Imagen 1 quedó claramente especificado que el calor está asociado a la temperatura. Surgieron respuestas del tipo: “Me doy cuenta de que se produce calor porque el sol tiene temperaturas muy elevadas.” Se produce calor “Porque el sol posee una temperatura elevada” o porque “si, hay mucha temperatura.”.

Imagen 2: se asoció el calor a un fluido: el calor aparece porque “Porque hay fuego y el calor cesa cuando apago la hornalla y ya no hay más transferencia de energía.”, el calor desaparece “apagando la perilla de la hornalla”.

Imagen 3: se asoció el calor a los estados de la materia: “hay calor porque hay agua diferentes fases tanto en estado líquido como sólido, se observa al hielo fundirse” y generalmente se asoció el calor a los cambios de estado de la materia.

Imagen 4: algunos de los alumnos no pudieron explicar que haya calor en esta imagen... incluso alguno dice que hay que aplicar más energía.



CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

A partir de los resultados obtenidos se determinó que las ideas previas subsisten aún luego de trabajar con las herramientas tradicionales de la enseñanza. Así, es necesario confrontar explícitamente a los alumnos con sus ideas previas. Proponemos presentar dichas imágenes, dejar unos minutos de reflexión y luego presentar las respuestas obtenidas, en forma anónima, para que en trabajo grupal, con guía docente se puedan corregir con conceptos presentados y los conceptos propios erróneamente aprendidos. Esto implica, desde la mirada de Perkins (2014), no solo pensar acerca de sino pensar con; es decir, implicando a una comprensión profunda de los temas que abordamos más allá de la adquisición de la información.

REFERENCIAS

- Grandin T (2006). Thinking in pictures. New York, Vintage Books.
- Lion C, Perosi V, Flood C. (2018). "Módulo 1: Los años por venir". En Expandir la cognición a través de las tecnologías: propuestas CitepMic. 3da. ed. en el marco del Programa Virtual de Formación Docente del Centro de Innovación en Tecnología y Pedagogía de la Subsecretaría de Innovación y Calidad Académica de la Secretaría de Asuntos Académicos de la UBA.
- Perkins D. (2014). "Prólogo". En: Pritchard R, Church M, Morrison K. (2014). Hacer visible el pensamiento. Cómo promover el compromiso, la comprensión y la autonomía de los estudiantes. Buenos Aires: Paidós.



**ENSEÑANDO QUÍMICA AMBIENTAL EN EL LABORATORIO. PRÁCTICA
SENCILLA SOBRE PURIFICACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS POR IONES
METÁLICOS**

María Florencia Mangiameli; Sebastián Bellú; Juan Carlos González; Silvia García;
María Inés Frascaroli.

Sección: Educación en Química.

Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario,
Suipacha 531, S2002LRK Rosario, Argentina. mangiameli@iquir-conicet.gov.ar

Introducción

En los últimos años, un gran número de Químicos se han comenzado a involucrar con la enseñanza de temáticas relacionadas con problemas del Ambiente. Diversos Departamentos Académicos de Química en el mundo, han informado el gran interés de los estudiantes por temas relacionados con el Ambiente. Las Industrias muestran cada vez más interés por egresados preparados en temas de Química Ambiental, lo cual les ayuda a evitar dificultades con los Entes Reguladores del País [1]. Es por ello que se requieren prácticas de laboratorio, que aborden el tema de la contaminación de las aguas con iones metálicos. La Biosorción se basa en el Principio Físicoquímico de Adsorción, el cual involucra la unión de sustancias sobre una superficie [2]. Desarrollando prácticas sencillas de laboratorio sobre contaminación de aguas y su posible recuperación, se logrará que los estudiantes integren conceptos de Química Inorgánica y Físicoquímica y los apliquen para resolver un problema de química ambiental.

Objetivos

Desarrollar una práctica de laboratorio que permita al estudiante afianzar los conceptos necesarios de química inorgánica y físicoquímica aplicándolos al estudio de purificación de aguas contaminadas por iones metálicos.

Materiales y métodos

Preparación del adsorbente. La biomasa que se usará es cáscara de naranja o cáscara de limón. Para ello las cáscaras se lavarán con agua destilada. Luego se secarán en estufa durante 24 h a 40°C, una vez seco el material se molerá y se tamizará obteniéndose partículas entre 0,5 y 1,2 mm.

Preparación y determinación de la concentración de la solución de Cu(II) y de Cr(III). La solución de Cu(II) se preparó disolviendo una cantidad determinada de sulfato de cobre (II) pentahidrato en agua destilada, mientras que la solución de Cr(III) se preparó disolviendo una cantidad determinada de cloruro de Cr(III). La concentración de Cu(II) en solución se determinó mediante espectrofotometría a 822 nm; mientras que la concentración de Cr(III) se determinó por espectrofotometría a 520 nm.

Estudios cinéticos. Se trabajó a 20 °C con una masa fija de cáscara de naranja o de cáscara de limón de 1,45 g a un pH = 5 (ajustado con H₂SO₄). El volumen final de las

mezclas fue siempre de 75 mL y la concentración inicial de Cr(III) o de Cu(II) fue $1,0 \times 10^{-3}$ M. El tiempo de contacto se varió entre 1 min y 1 h.

Estudios termodinámicos. Se trabajó a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una masa fija de cáscara de naranja o de cáscara de limón de 1,45 g a un pH = 5 (ajustado con H_2SO_4). Las mezclas se dejaron equilibrar durante 1 h. El volumen final de las mezclas fue siempre de 75 mL. La concentración inicial de Cr(III) o de Cu(II) se varió entre 50 mg/L y 800 mg/L. Al finalizar el tiempo de equilibrio se determinó la concentración remanente del ion metálico en el líquido sobrenadante.

Resultados

Se propone trabajar en tres sesiones de laboratorio.

1º Sesión de laboratorio:

Los estudiantes se dedicaron en esta primera sesión a moler y tamizar el biomaterial para luego poder utilizarlo. Una vez obtenido el material sorbente a utilizar, procedieron a realizar curvas de calibrado para la detección espectrofotométrica de Cu(II) y Cr(III). Los valores de coeficiente de absorptividad molar obtenidos fueron: $\epsilon = 11\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ para Cu(II) y $\epsilon = 52\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ para Cr(III). Esta sesión finalizó con una discusión sobre la importancia de tener un material sorbente finamente dividido y de tamaño uniforme para la realización de los experimentos de adsorción. Se discutió también la importancia de tener un método simple de cuantificación de iones metálicos en solución y se realizó una búsqueda sobre la química en solución de estos dos iones metálicos.

2º Sesión de laboratorio:

En esta segunda sesión de laboratorio los estudiantes realizaron los estudios cinéticos. Para ello trabajaron con una suspensión del adsorbente en 200 mL de una solución 1 mM del ion metálico a pH 5. Se colocó el sistema en agitación y se tomaron alícuotas a distintos tiempos, durante 4 h, para determinar la concentración remanente del ion metálico.

Se calculó el valor de capacidad de adsorción (q) como:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

Donde q es la capacidad de adsorción en mg/g, C_0 y C_t son la concentración inicial y a tiempo t , respectivamente del ion metálico, V es el volumen total y m la masa de adsorbente. Se discutió con los estudiantes el comportamiento cinético para ambos iones, la aplicación de modelos cinéticos que ajusten a los datos experimentales como así también los tiempos de equilibrio. De este modo se logra integrar los conceptos de fisicoquímica y aplicarlos en química ambiental.

3º Sesión de laboratorio:

En esta sesión y habiendo determinado previamente los tiempos de equilibrio para cada ion metálico, los estudiantes realizaron los estudios termodinámicos. Para ello obtuvieron las isotermas de adsorción a temperatura ambiente, trabajando con una



suspensión del adsorbente en 200 mL de una solución a pH 5 conteniendo distintas concentraciones del ión metálico (10 mg/L a 500 mg/L). Las suspensiones se agitaron durante 3h y luego se determinó la concentración remanente del ion metálico. Se graficó q en función de la concentración de equilibrio y se aplicaron modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich. Se discutió con los alumnos la aplicación de los modelos de isoterma, y la posible aplicación de dichos adsorbentes en sistemas de tratamiento de aguas contaminadas.

Conclusiones

En este trabajo se logró mediante unas prácticas sencillas de laboratorio, reforzar en los estudiantes conceptos de química inorgánica y fisicoquímica y aplicarlos a química ambiental a la resolución de una problemática como es la contaminación de aguas por iones metálicos

Referencias

- [1] Stanley E. Manahan. Environmental Chemistry, 9^o Ed. (2009). CRC Press.
- [2] Bohumil Volesky. Sorption and Biosorption, 1^o Ed. (2003). BV Sorbex, Inc.



**PROPUESTA DE TALLER SOBRE
TEMAS TRANSVERSALES EN QUÍMICA ANALÍTICA**

Norma Tombesi y Mariano Garrido

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

SECCION: 12) Educación en Química

La formación y profesionalización del docente universitario es una discusión actual que abarca numerosas aristas. Los vertiginosos cambios producidos en las últimas décadas, principalmente dados por la introducción de las nuevas tecnologías de la información y de la comunicación (TICs), han generado nuevas necesidades formativas. Se reconoce además que la formación inicial en la profesionalización de los docentes universitarios es insuficiente, a la vez que se asume que debe entenderse desde la lógica del aprendizaje-permanente (Tejada, 2013). No obstante, las universidades a menudo le dan una importancia relativa (Imbernón Muñoz y Guerrero Romera, 2018). Muchos docentes inician su actividad con un déficit claro en el dominio de las competencias profesionales docentes (Tejada, 2013), y la falta de un perfil formativo específico y de requisitos de acceso hace que en muchas ocasiones los procesos de selección no produzcan los resultados deseables y no puedan alcanzar la calidad esperada en el ejercicio de la docencia (Mas y Tejada, 2013). Además, se observa también que con frecuencia los docentes universitarios se identifican antes con su especialidad que con la docencia, convirtiendo a esta última en algo secundario en su ejercicio profesional (Tejada, 2013).

Es claro entonces que cada vez más se necesita de una renovada universidad y formas de enseñanza con nuevas estructuras didácticas y organizativas (Imbernón Muñoz y Guerrero Romera, 2018). La Universidad ha ido cambiando con el tiempo, y uno de esos cambios se relaciona con pérdida del monopolio del saber. La Universidad necesita de revisiones dado que ahora comparte la transmisión del conocimiento con otras instancias socializadoras como internet, redes sociales, televisión, etc. (Marcovitch, 2002; Michavila, 2001). Sumado a esto, estamos observando un incremento acelerado y vertiginoso en las formas que adopta el conocimiento científico (Imbernón Muñoz y Romera, 2018). Durante las últimas décadas, observamos como se ha ido cuestionando el conocimiento inmutable de las ciencias y se abren otras concepciones en las cuales la interpretación, la comprensión de la realidad, la incertidumbre y la complejidad (Barnett, 2002) tienen un papel importante en la realidad científica. Es precisamente desde este último aspecto, y enmarcada en los anteriores antecedentes, que nace la presente propuesta que constituye una actividad para el plantel docente del área de Química Analítica de nuestro Departamento, atendiendo a aquellos conceptos dinámicos que requieren revisión y actualización permanente dentro de esta disciplina de la Química. Se trata además de una propuesta generada por parte de los propios docentes del área que, enmarcada en el concepto formación de formadores (o *train of trainers*) y de formación continua (*lifelong*



learning), pretende que los actores cumplan ambos roles: nutrirse de la formación, así como constituirse en formadores.

La Química Analítica, como toda disciplina tiene sus propios desafíos y también conceptos que deben cuestionarse y someterse a revisión, dinamismo que entendemos es necesario para adaptarse tanto a los avances tecnológicos como a los propios del conocimiento científico. Específicamente, la propuesta tiene como objetivo general el de intercambiar ideas, debatir e investigar sobre temas inherentes a la Química Analítica, promoviendo un ambiente de discernimiento, discusión y esclarecimiento de conceptos, para encontrar posturas consensuadas que posibiliten tener un discurso común durante el desarrollo de las actividades docentes. Para que este propósito pueda concretarse, entendemos que es fundamental que la actividad se desarrolle en un ambiente de respeto, que facilite el intercambio de ideas y el enriquecimiento de trabajos que se desarrollan tanto en el ámbito docente como de investigación. Esto requerirá que el trabajo se realice con un espíritu colaborativo, con todo lo que ello implica.

La propuesta se implementará bajo el formato de Taller de participación abierta (voluntaria) para todos los docentes de materias pertenecientes al área de Química Analítica, así como becarios y/o alumnos que participen en proyectos de investigación que se desarrollen en el Área. La convocatoria se realizará por correo electrónico con un tiempo de anticipación de 2 semanas y se reiterará en 3 oportunidades. Luego de una primera reunión convocada por quienes presentan esta iniciativa, se fijará de forma consensuada el día y horario para los posteriores encuentros (frecuencia mensual). Los talleres tendrán un moderador, preferentemente quien sienta mas afinidad con la temática a tratar en cada caso y que al mismo tiempo sienta la voluntad de desempeñar este rol. Esto remarca el carácter voluntario de la propuesta, el cual alcanza a todos los actores de la misma

Los temarios propuestos para los primeros talleres son: cifras significativas, expresión de resultados y límites de detección y cuantificación. El tiempo dedicado a cada tema puede extenderse por más de un encuentro. Los temas se abordarán y se continuarán hasta llegar a un consenso. Una vez que éste ha sido alcanzado, se redactará un documento que quedará a disposición de todos los interesados. Esto no supone haber alcanzado una postura definitiva, por el contrario, se espera que la misma práctica puesta en marcha en el taller demuestre y concientice sobre la dinámica del conocimiento, de forma que cualquier cambio que surja podrá ser presentado como propuesta y será motivo para tratar en futuros talleres. A su vez, se irán incorporando temas a medida que vayan surgiendo diversas inquietudes, y siempre que se traten de temáticas que abarquen a los intereses de todos. Si surgieran temáticas específicas de interés sectorizado (ej técnicas de pre-tratamiento específicas) se sugerirá que se formen subgrupos con aquellos interesados según la modalidad que prefieran, con el propósito de que la presente propuesta se desarrolle siempre sobre temas de interés general y transversales a la Química Analítica.

Se espera que la propuesta logre sumar a la profesionalización docente en el ámbito de la educación superior en Química, particularmente en nuestro Departamento de Química, y específicamente en temas inherentes a la Química Analítica. Finalmente, se busca que este tipo de talleres (que también podrían aplicarse a otras áreas de la química) se



constituyan en ámbitos de reflexión colectiva que alcancen a la práctica docente, y la transmisión de los conocimientos a los alumnos, quienes serán los futuros profesionales.

Referencias bibliográficas

- Imbernón Muñoz F. y Guerrero Romera C (2018). ¿Existe en la universidad una profesionalización docente? RED. 56. DOI: <http://dx.doi.org/10.6018/red/56/11>
- Fernández, J. (2013). Profesionalización docente en la universidad: implicaciones desde la formación. RUSC. Universities and Knowledge Society Journal, 10(1), 170-184.
- Barnett R. (2002) Claves para entender la universidad en una era de supercomplejidad. Girona: Pomares.
- Mas O. y Fernández, J. (2013) Funciones y competencias en la docencia universitaria. Síntesis.
- Marcovitch, J. (2002). La universidad (im)posible. Madrid: Cambridge Press y OEI.
- Michavila, F. (2001). La salida del laberinto. Crítica urgente de la Universidad. Madrid: Editorial Complutense.



12. Educación en Química

EL VALOR DEL USO DE ORGANIZADORES VISUALES PARA LA ENSEÑANZA DE LA CIENCIA BÁSICA QUÍMICA EN EL NIVEL UNIVERSITARIO. ILUSTRACIONES Y GRÁFICOS.

Evangelina G. Alejandro; Celina T. Alejandro; Hilda F. Rousserie.

Universidad Nacional de Entre Ríos / Facultad de Ciencias de la Alimentación
Av. Monseñor Tavella 1440, Concordia, Argentina.

alejandroe@fcal.uner.edu.ar

La Ciencia Básica “Química” constituye una herramienta indispensable para posibilitar la construcción del conocimiento de los alumnos relacionados con la industria de alimentos. A su vez, una carrera universitaria de perfil técnico no se basa, justamente, en la capacidad reproductiva o memorística de los sujetos de aprendizaje sino que se debe conducir sus sentidos y capacidades hacia la observación y experimentación de su entorno; de manera directa y modelizada. Un modelado es una representación de la realidad, una trasposición de la misma en un lenguaje simbólico de diversos grados de abstracción. Estudios provenientes de la investigación educativa y la psicología cognitiva han demostrado el valor de transformar el contenido a enseñar en formas que sean accesibles a las estructuras cognitivas de sus estudiantes, sin perder su conexión con el dato de la realidad al que remiten. Este “saber hacer” didáctico del docente es lo que Shulman (1987) denominó *Pedagogical Content Knowledge* “Conocimiento Pedagógico del Contenido” e implica que todo educador no solo debe tener conocimiento del contenido disciplinar a enseñar sino también de la didáctica específica para la correcta transmisión del mismo. En un estudio sobre este modo de considerar la enseñanza, los autores Feiman- Nemser y Parker (1990), afirman que el aprendizaje de la materia no necesariamente produce el conocimiento docente de cómo representar el contenido a estudiantes concretos. En este sentido, es de gran importancia que el docente conozca cómo trasladar el conocimiento disciplinar en explicaciones y tareas mediante materiales y recursos didácticos adecuados. Para ello éste debe realizar varias maniobras fundamentales, entre ellas precisar el objeto de estudio a ser enseñado y el diseño de actividades y herramientas didácticas que sean lo suficientemente adecuadas como para activar la construcción de significados cuando entren en interacción con las estructuras cognitivas de sus estudiantes (momento en el cual el objeto ya es “enseñanza” u “objeto enseñado” y por lo tanto, contenido de conciencia). En este campo, precisamente en el terreno de la enseñanza de la Química, las Ilustraciones y Gráficos resultan de relevancia crucial. Las Ilustraciones (fotografías, dibujos, esquemas, modelos) presentan la información expresando una relación espacial esencial representando los objetos de la realidad que se estudia (Postigo y Pozo, 1999). Por su parte, los Gráficos representan visualmente la información (Postigo y Pozo, 1999) a través de relaciones de tipo numérico o cuantitativo entre dos o más factores o variables por medio de líneas, columnas, grillas, porcentajes, etc. Ambos recursos se ajustan en un todo al objeto a ser enseñado en la Química; en especial cuando en ésta se abordan explicaciones analíticas, por la escala dimensional en la cual los fenómenos transcurren: nanométrico- atómico- subatómico. Así también cuando la escala corresponde al mundo de lo directamente visible pero debe ser modelizado. Estudios sobre la temática (Mayer, 1989; Balluerka, 1995) demuestran que el uso de Ilustraciones mejoran el aprendizaje y la solución de problemas; así también que las mismas promueven la generación de imágenes a nivel mental en los alumnos y resultan



efectivas. Desde las corrientes cognitivas, como la propuesta piagetiana, estos recursos de enseñanza promoverían la acción del educando sobre el objeto de aprendizaje y su asimilación activa por la acomodación de las estructuras mentales. Para la corriente de las teorías computacionales del aprendizaje (Pozo, 1989) gráficos e ilustraciones actuarían como organizadores cognitivos representando el conocimiento a través de modelos mentales, un "input" de información declarativa (conceptos analíticos/ teorías) y procedimental (experimental) codificada en imágenes y esquemas de organización visual/ espacial. Estas estrategias brindan al educador una ruta de acceso para la trasmisión de contenidos no intuitivos, novedosos y unifica la modalidad de transmisión en un lenguaje universal: lo visual. La propuesta abarcó el total del dictado de la materia, enfatizando en temas tradicionalmente complejos para el abordaje de alumnos nóveles como lo son el estudio de modelos atómicos y su evolución, y estructuras tridimensionales de moléculas orgánicas. El uso de Ilustraciones y Gráficos representan potentes herramientas que promueven las representaciones mentales que permiten abordar los problemas de la enseñanza en el aula universitaria, en el terreno de la Química. Conscientes de la importancia que para el aprendizaje de los estudiantes reviste el modelo didáctico sustentado en las mismas, se trató de determinar en el presente trabajo los aportes teóricos sobre la cuestión, desde el análisis teórico de las situaciones pedagógicas reales de docentes y estudiantes de la asignatura Química en la Facultad de Ciencias de la Alimentación de la U.N.E.R., sede Concordia, en el presente Año Académico/ Ciclo Lectivo. Los instrumentos utilizados abarcaron desde gráficos a ilustraciones de los temas tratados en la currícula de la cátedra. Los referidos instrumentos didácticos poseen, además, la ventaja de su aplicación rápida, económica y comprensible por parte del profesional de la enseñanza y sus aprendices y con las que se lograron mejoras en la comprensión de unidades temáticas tratadas bajo tópicos tales como modelo atómico moderno y carbohidratos. Los alumnos se pronunciaron en favor del uso de estas herramientas argumentando mejoras en la comprensión de la organización tridimensional de átomos y moléculas estudiadas. El porcentaje de sujetos promocionados del presente ciclo lectivo fue de un porcentaje superior al porcentaje estándar de promocionados, comparado con las distintas cursadas de años previos, mejora obtenida mediante el cambio en el uso de estas estrategias didácticas sumadas a otras modificaciones llevadas adelante por la cátedra.

Bibliografía:

- Hernández Sampieri (2010). Metodología de la investigación. México D. F.: Mc Graw Hill Ed.
- Shulman, L. S. (1986). "Those Who Understand: Knowledge Growth in Teaching". Educational Research. Vol. 15, N° 2, pp. 4-14
- Feiman- Nemser y Parker (1990). "Making Subject Matter Part of the Conversation in Learning to Teach". Journal of Teacher Education, 41 (3), 32-43
- Postigo, Y. y Pozo, J. I. (1999). Hacia una nueva alfabetización: el aprendizaje de información gráfica. En. Pozo, J. I. y Monereo C. (coord.). El aprendizaje estratégico. Madrid: Santillana.
- Pozo, J. I. (1989). Teorías Cognitivas del Aprendizaje. Madrid: Morata.
- Balluerka, N. (1995). Cómo mejorar el estudio y aprendizaje de textos de carácter científico. Bilbao: Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco.
- Mayer, (1989). "Models for understanding". Review of educational Research, 59, 1, 43- 64



ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA VERDE EN EL LABORATORIO DEL NIVEL MEDIO Y PREGRADO UNIVERSITARIO MEDIANTE PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN ORIENTADOS.

Lucas Andrés Dettorre^{1,2}, María Belén Sabaini¹ y Florencia Daiana González².

¹Departamento de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Quilmes.

²Escuela Secundaria de Educación Técnica, Universidad Nacional de Quilmes.

ldettorre@unq.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La Química Verde es una rama de la química centrada en la búsqueda de reactivos, materiales y procesos alternativos a los convencionales, menos contaminantes y amigables con el medioambiente (Anastas y Warner, 1999). Siguiendo esta línea, en la Universidad Nacional de Quilmes (UNQ), se dictan dos asignaturas cuatrimestrales, Química Verde y Química Orgánica Ecompatible, pertenecientes a la Tecnicatura en Tecnología Ambiental y Petroquímica, y un espacio curricular anual, el Laboratorio de Química Orgánica, perteneciente al 5° año de la Tecnicatura en Tecnología de Alimentos de la Escuela Secundaria de Educación Técnica (ESET), que plantean repensar los procesos de síntesis, separación y purificación de compuestos orgánicos para reducir su impacto ambiental. En este contexto, se propone que, en los tres espacios curriculares, los estudiantes realicen como trabajo integrador final (TIF) un proyecto de investigación orientado por los docentes para obtener un producto de alto valor agregado, reutilizar un residuo -domiciliario o industrial-, rediseñar una síntesis química o un proceso de separación y purificación, empleando materiales y metodologías alternativas a las convencionales.

En este trabajo, se presentará la metodología desarrollada con los estudiantes y algunos proyectos de investigación ya realizados.

METODOLOGÍA

El TIF involucra una serie de tres etapas secuenciales desarrolladas por pequeños grupos de estudiantes a lo largo del último mes de cursada, que varían en el grado de apertura de las actividades de acuerdo el nivel de la enseñanza:

- *Para el nivel medio:*

1) asignación de un tema de investigación y de la metodología experimental a cargo del docente y búsqueda de información por parte de los estudiantes;

- *Para el nivel de pregrado:*

1) elección libre de la temática, búsqueda de información y diseño de la propuesta de trabajo práctico experimental por parte de los estudiantes;

- *Para ambos niveles:*

2) desarrollo de los experimentos planteados en el laboratorio;

3) comunicación de los resultados obtenidos y sus conclusiones.

RESULTADOS

Los TIF desarrollados pueden agruparse en las siguientes cuatro categorías:

1) Empleo de materias primas renovables y de residuos para obtener productos con valor agregado: en esta línea, se desarrollaron trabajos relacionados con:

- Elaboración de jabón a partir de aceite vegetal: se propuso el uso de aceite reusado de cocina para la obtención de sales potásicas de ácidos grasos mediante reacciones de saponificación y su utilización como insumo para preparar jabones y crayones con el agregado de ceras vegetales. Además, se evaluaron propiedades fisicoquímicas de los productos obtenidos (pH, índice de yodo, poder limpiador, entre otras). En otro TIF, se propuso preparar y comparar la calidad de los jabones resultantes de la saponificación de diferentes aceites vegetales (canola y coco).
 - Producción de bioplásticos a partir de almidón: se realizaron varios TIF que involucraron la obtención y utilización de diversas fuentes de almidón (papa, mandioca y maíz) para obtener bioplásticos con diferentes propiedades mecánicas (rígidos o flexibles) o que sirvieran como *films* biodegradables para su uso en el envasado de alimentos y bebidas.
- 2) Obtención de biocontroladores de insectos a partir de biomasa vegetal: se desarrollaron dos TIF que implicaron la formulación de biopreparados de origen vegetal que sirvieran como bioinsecticidas, conteniendo piretrinas naturales obtenidas a partir de diversas partes de plantas de crisantemo (*Chrysanthemum*) o del árbol del paraíso (*Melia azedarach*). En ambos casos, se llevaron a cabo bioensayos utilizando insectos (hormigas y cucarachas, respectivamente) para demostrar empíricamente la actividad insecticida de los biopreparados.
- 3) Procesos químicos ecocompatibles: en esta línea, se realizaron dos experiencias:
- Síntesis y purificación de dibenzalacetona y benzalacetofenona: se desarrollaron dos reacciones de condensación aldólica cruzada para sintetizar dos productos con potencial actividad antitumoral (chalcona) o que funcionen como bloqueadores solares (dibenzalacetona), utilizando condiciones de reacción “suaves” (menor concentración de base) en relación a las síntesis convencionales.
 - Obtención de papel reciclado blanqueado de forma ecológica: se desarrolló una estrategia química para el blanqueamiento (*bleaching*) de pasta celulósica utilizando agua oxigenada en lugar de cloro, y se la utilizó para obtener papel reciclado partiendo de papel de diario impreso o papel de impresión ya utilizado.
- 4) Aislamiento y purificación de metabolitos secundarios: en esta categoría, se realizó el aislamiento de cafeína, a partir de Coca-Cola y bebidas energizantes, y de pigmentos de hojas verdes.

CONCLUSIONES

La propuesta de implementación de TIF en asignaturas experimentales representa una oportunidad para promover ciertas competencias específicas relacionadas con el hacer ciencias en el laboratorio. Al mismo tiempo, se promueve el desarrollo de nuevos materiales y procesos sustentables que constituyen alternativas deseables por tener un menor impacto ambiental, en relación a las metodologías y tecnologías convencionales. Además, cuando los estudiantes desarrollan este tipo de actividades prácticas de laboratorio, se favorece y suscita la gestión de información, el análisis y discusión de los resultados, la elaboración de conclusiones y el trabajo en equipo, promoviendo el desarrollo de la indagación en contextos de enseñanza (Garritz, 2010).

Si bien la actividad práctica propuesta puede realizarse en diferentes momentos de la cursada, resulta conveniente implementarla sobre el final de la misma dado que, el estudiante ya se habrá apropiado de conocimientos conceptuales, metodológicos y diferentes habilidades tales como gestión de información y habilidades cognitivas lingüísticas.

En los informes que los estudiantes elaboraron de esta práctica, hemos identificado una adecuada mención del marco teórico que sustenta la experimentación y una correcta identificación de las variables a observar y medir. De modo general, constatamos un mejor manejo del lenguaje técnico de la química y el desarrollo de habilidades, propias



del quehacer científico tecnológico, como la planificación, la investigación, la experimentación, el análisis, la discusión de resultados y la expresión oral y escrita. Sostenemos que la integración creatividad/experimentación es una poderosa estrategia de aprendizaje puesto que se propician condiciones adecuadas para que los conocimientos puedan adquirirse de manera comprensiva y significativa.

REFERENCIAS

- Anastas, P. T. y Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, p.30.
- Garriz, A. (2010), Indagación: las habilidades para desarrollarla y promover el aprendizaje. *Educ. quím.*, 21 (2), 106-110.
- Warner, J.C., Cannon, A. S. y Dye, K. M. (2004). Green Chemistry. *Environmental Impact Assessment Review*, 24(7-8), 776.

PERSPECTIVA SOCIO-ÉTICA EN LA FORMACIÓN DE INGENIEROS QUÍMICOS EN LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

María Beatriz Roble - [Carmen Raquel Barrero](#)

Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Paseo Colón 850. CABA. (1063)
e-mail: cbarrerster@gmail.com

Introducción.

Según Bunge (1985), las ideologías científicas o tecnológicas no pueden considerarse separadamente de otros objetos culturales, sino que deben evaluarse a la luz de las ciencias sociales, de la ética y de los intereses de la población. En el mismo sentido, el fenómeno educativo es un hecho social. La educación, en cualquiera de sus niveles, incluye procesos de competencias profesionales y todas las dimensiones de la persona humana. La formación del ingeniero presenta una dicotomía entre el dominio de la racionalidad técnica y la consideración de cuestiones éticas y sociales intrínsecas a la ingeniería en sí misma. Por ello es necesaria una adecuada conceptualización de la naturaleza de la tecnología con el propósito de generar, durante la carrera, junto a la formación técnica, una correspondiente y necesaria visión social que, a su vez y naturalmente, requiere de una adecuada formación en valores.

El estado de esta cuestión está presente en una amplia bibliografía fundamentada en la relación entre ciencia, tecnología y sociedad, fuertemente centrada en el respeto por la vida humana en todos sus aspectos. Distintos documentos recomiendan que los futuros ingenieros logren proyectar y diseñar sistemas que tengan en cuenta factores económicos, de seguridad, ambientales, de estética y de impacto social. Particularmente, el documento elaborado por el Consejo Federal de Decanos de Ingeniería (CONFEDI, 2010, 2011) reconoce explícitamente la centralidad del rol social del ingeniero. El Canon de Ética para Ingenieros declara “los ingenieros reconocen que la vida, la seguridad, la salud y el bienestar de la población dependen de evaluaciones, decisiones y prácticas de ingeniería que se encuentran incorporadas en estructuras, máquinas, productos, procesos y dispositivos” (Centro Argentino de Ingenieros, 2017).

Por otro lado, Sheppard et al. (2009) plantean que en la formación de profesionales deben considerarse tres dimensiones de aprendizaje: el aprendizaje cognitivo, el aprendizaje práctico y el aprendizaje moral. Obando (2010) y Nelson (2008) consideran que es un hecho imperativo que la universidad incluya la formación en valores en su contexto curricular a los efectos de generar una cultura de respeto por la vida. Dado que los modelos pedagógicos no son neutrales, es necesario analizar los currículos y detectar los aspectos que permitan formar profesionales exitosos y ciudadanos comprometidos con el bienestar del ambiente y de la sociedad. Al respecto, debe reflexionarse centrándose en la relación existente entre el progreso tecnocientífico, los valores y derechos humanos, y los objetivos de la sociedad. La formación ético-social del ingeniero no se agota con la identificación de una ética profesional o con el aporte ecologista de la gestión ambiental; también deben tenerse en cuenta aspectos tales como: los riesgos para la salud de los usuarios de las tecnologías, la accesibilidad real de dichas tecnologías al mayor número de personas posible, la protección de los grupos de riesgo específicos, como así también la evaluación de las tecnologías con criterios bioéticos.

En este trabajo se analiza el plan de estudios de Ingeniería Química de la Universidad de Buenos Aires con el propósito de indagar la presencia de una perspectiva socio-ética en el curriculum de la mencionada carrera.

Análisis del Plan de Estudios de Ingeniería Química, UBA. (Actualización 2016).

Entre los *objetivos de la carrera* se mencionan "...prevención de la contaminación ambiental por efluentes de todo tipo, tecnologías de aplicación de la bioingeniería, evaluar los impactos ambientales, desarrollar tecnologías limpias...mejoras para reducir el impacto ambiental de plantas existentes; entender en asuntos de ingeniería legal...". El *perfil del graduado* requiere competencias tales como "conocer el contexto socio-económico contribuyendo a una mejora del nivel de vida de la sociedad... actuar en el marco de la protección del ambiente..." entre otras.

Se observa la presencia de contenidos tendientes a generar actitudes de protección del medio ambiente y sustentabilidad. Sin embargo, los aspectos centrados en el respeto a la vida humana en todas sus dimensiones, aún están ausentes en forma explícita en el mencionado plan. La expresión "contribuir a una mejora del nivel de vida de la sociedad", no refiere en forma explícita a la dimensión socio-ética que es necesario que guíe la actuación del futuro profesional. La polisemia de la expresión "nivel de vida" habilita interpretaciones erróneas, tal como asociar el nivel de vida a la cantidad de tecnología disponible.

El plan de estudios consta de 12 cuatrimestres, y la única asignatura obligatoria referida al ejercicio profesional, "Legislación y Ejercicio Profesional de la Ingeniería Química", se sugiere en el 10° cuatrimestre. En ella destacan el capítulo V, con contenidos tales como Ética, Código de ética y Tribunales de ética, responsabilidades profesionales del Ingeniero Químico: técnicas, administrativas y éticas, y el capítulo referido a Servicios Públicos de provisión de agua y desagües cloacales. Sin embargo en la bibliografía no se sugieren textos que aluden a la ética profesional ni a la bioética, y la inspección de los textos recomendados revela que las pocas menciones tanto a la ética como a la responsabilidad del ingeniero se refieren a cuestiones económicas y contractuales. Tampoco se registra alguna asignatura relacionada con la perspectiva socio-ética entre las electivas.

Reflexiones Finales.

A partir de este análisis se infiere que la perspectiva socio-ética está prácticamente ausente en los contenidos curriculares. Por lo tanto, se considera la necesidad de reorientar la formación de los futuros ingenieros hacia una perspectiva socio-ética, que incluya una visión humanística de su profesión. Conceptos tales como libre albedrío, elección, sentido, valores, responsabilidad, ética, surgen como imprescindibles en la elaboración de un plan para la formación integral de ingenieros, toda vez que éstos se enfrentarán a dilemas éticos que trascienden los criterios meramente técnicos de eficacia y eficiencia.

El aprendizaje del sentido ético se lleva a cabo en la praxis, en la interacción con otras personas, y se va formando en las distintas etapas de la educación. Por lo tanto, la perspectiva socio-ética debería incorporarse desde el inicio de la carrera, en forma transversal y gradual, pues se pretende generar un cambio de actitud del futuro profesional, que es más difícil de lograr con una única asignatura en los finales de la carrera.

Referencias bibliográficas.

- BUNGE, Mario (1985). *Seudociencia e ideología*. Alianza Editorial. Madrid
- CONFEDI (2010). *Formación del ingeniero para el desarrollo sostenible. Aportes de CONFEDI al Congreso Mundial de Ingeniería 2010*. Publicado online en: www.fi.unsj.edu.ar/confed. Acceso: 26 de noviembre de 2010.
- CONFEDI (2011). *Desarrollo de las competencias en la enseñanza de la ingeniería argentina*. Publicado online en: www.confedi.org.ar. Acceso: 24 de septiembre de 2011.



CAI (CENTRO ARGENTINO DE INGENIEROS) (2017). *Canon de ética para ingenieros*. Publicado online en:

<https://www.facet.unt.edu.ar/facetinforma/wp-content/uploads/sites/9/2016/09/SC03-01-0-%C3%89tica-y-responsabilidad-profesional.pdf>. Acceso: 4 de septiembre de 2017.

SHEPPARD, Sheri; MACATANGAY Kelly; COLBY, Anne y SULLIVAN, William (2009). *Educating Engineers: Designing for the Future of the Field*. The Carnegie Foundation for the Advancement of Teaching. Wiley.

OBANDO, Dixa (2010). *La Bioética en el sector de la educación superior*. Revista Electrónica Facultad de Ingeniería, 4(2): 248-260.

NELSON, Eduardo José (2008). *Los Valores Éticos y Humanos en la Carrera de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería e Informática de la UCASAL*. Cuadernos de la Facultad N° 3: 78-106.

LLEVANDO CIENCIA A LA ESCUELA RURAL

Ana Carrizo¹, Ana Dumas¹, David Pedraza¹, Macarena Díaz¹, Fabiana Villagra,
Antonieta Saladino², Maira Chocobar², Tatiana Molina², Belén Monteros¹, Daniel
Murillo¹, Carolina Davies³, Lilian Davies^{1,4}, Adela Mercado¹.

1. Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Secretaría de Extensión (SEU), Universidad Nacional de Salta.
2. Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Salta
3. Instituto de Patología Experimental (IPE)-CONICET
4. Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI)-CONICET.
Av. Bolivia 5150, CP4400.
e-mail: mercadoa@unsa.edu.ar

La enseñanza de las Ciencias Naturales, tanto en la educación primaria como secundaria, está contemplada en la Ley de Educación Nacional (LEN, N° 26206/06) y en la Ley de Educación Provincial (Salta, LEP, N° 7546/08). Ambas leyes incorporan contenidos relacionados con los diversos tipos de materiales y fenómenos naturales aconsejando la realización de experimentos mediante el uso de instrumentos sencillos (probetas, mecheros, pechímetros portátiles, lupas, microscopios, entre otros) y la realización de observaciones sistemáticas a fin de propiciar la alfabetización científica. A pesar de que la ley nacional y la provincial ya llevan más de 10 años desde su promulgación, la puesta en práctica de estos contenidos tiene sus dificultades, ya sea por falta de equipamientos o por carecer los docentes de formación suficiente para afrontar estos contenidos, sobre todo en escuelas rurales alejadas de los centros urbanos. Una forma de paliar esta carencia de experimentación en las ciencias naturales es acercando propuestas sencillas y accesibles tanto para los maestros como para los niños que asisten a estas escuelas.

El presente trabajo presenta los resultados de las actividades que hemos desarrollado hasta ahora en el marco del *Proyecto de Extensión con Participación Estudiantil* de la Secretaría de Extensión de la Universidad Nacional de Salta denominado “**Llevando Ciencia a la Escuela Rural**”, continuando con la línea de proyectos Química para Todos, iniciada en 2011(1-4)

En esta oportunidad, el proyecto se lleva a cabo en la Escuela N° 4317 Tte. Cnel. Calixto Gauna, institución rural, ubicada en ruta provincial 150, paraje Finca Las Costas, San Lorenzo, Departamento Capital, provincia de Salta. Actualmente, la Institución cuenta con una matrícula de 75 estudiantes, con modalidad plurigrado. La escuela cuenta con instalaciones mínimas, aunque adecuadas para la realización de las actividades propuestas dentro de las aulas.

El objetivo general del Proyecto está vinculado con la difusión de las Ciencias Exactas y Naturales a través de actividades experimentales que incentiven el conocimiento científico en estas áreas, especialmente en química y biología. Además, como objetivo específico está mostrar el uso del microscopio y/o lupa y otros instrumentos sencillos comunes en los laboratorios de Química y Biología.

Por otro lado, la participación en el Proyecto de estudiantes y graduados universitarios brinda la oportunidad de transmitir sus propios conocimientos, contribuyendo a su formación como profesionales comprometidos con la sociedad en la cual vivimos.

El Proyecto comenzó en septiembre de 2018 llevándose a cabo cuatro talleres:

(i) El primer taller, relacionado con los estados de la materia, y dirigido para los niños de nivel inicial, se denominó “Conociendo los estados de la materia” y estuvo a cargo de estudiantes de Química. Sus objetivos fueron comprender y reconocer los distintos



estados de la materia, relacionarlos con materiales que encontramos en el día a día y motivar la creatividad y curiosidad de los niños.

(ii) El segundo taller “Así es la Biología”, a cargo de estudiantes de Biología, estuvo dirigido a niños de tercero y cuarto grados. Se trabajó con experiencias tales como “El recorrido del agua y los minerales en las plantas”, “¿qué importancia tiene el oxígeno que producen las plantas?” y “¿cómo vemos el mundo pequeño?”.

(iii) El tercer taller “¿Cómo extraer ADN de materiales biológicos?” estuvo a cargo de una investigadora de CONICET y estuvo dirigido a alumnos de quinto y sexto grados.

(iv) Un cuarto taller, a cargo de estudiantes de Química, consistió en la detección de almidón en distintos alimentos con experiencias denominadas: “Descubriendo a un señor llamado almidón”, “Usted puede pasar, Usted No”.

Tanto en el segundo como el tercer taller los alumnos pudieron hacer, por primera vez en la escuela, observaciones en el microscopio.

Todas las prácticas tuvieron lugar en las respectivas aulas con la presencia de la maestra responsable del grado. El equipo de trabajo de la Universidad preparó todos los materiales necesarios y los trasladó a la escuela. Se elaboraron guías para los niños para completar en forma individual o grupal y también se armaron láminas (tipo posters) para resumir las actividades o proporcionar información adicional. Todas las actividades comenzaron con una explicación de las mismas por parte del equipo de voluntarios de la Universidad y luego el “manos a la obra” por parte de los niños.

La metodología de trabajo, que se mantiene desde nuestro primer Proyecto de Extensión, en 2011, consiste en la puesta a punto del taller por parte del grupo de voluntarios para llevarlo posteriormente al contexto aúlico, con la colaboración permanente del equipo docente que conforma el proyecto de extensión. Esta planificación y puesta a punto previas permite lograr los mejores resultados al finalizar cada uno de los talleres.

Por otra parte, como cierre del año lectivo 2018, el equipo presentó una obra de teatro llamada “Locos x las Ciencias”, que mostró, en una línea de tiempo, descubrimientos de distintos referentes de las Ciencias Exactas y Naturales. Esta última actividad de cierre se presentó para toda la institución.

En la propuesta de este Proyecto maestras y niños participan juntos en el desarrollo de las experiencias elaboradas para cada encuentro. De esta manera, la capacitación de los docentes en su contexto áulico les permite adquirir nuevas estrategias de enseñanza-aprendizaje, recreando sus propias experiencias o, mejor aún, generar actividades nuevas acordes con el contexto y los objetivos de la institución.

REFERENCIAS

- 1) Lilian E. Davies, Adela Mercado. “La Química en la Escuela Rural Canal De Beagle”. XXXI Congreso Argentina de Química. Buenos Aires, 2016.
- 2) Mercado, Adela; Davies, Lilian; Soria, Fernando. XVII Reunión de Educadores en la Química- REQ 2015.
- 3) Mercado Adela, Davies, Lilian. Cuartas Jornadas De Ingreso Y Permanencia En Carreras Científico-Tecnológicas, IPECyT, Rosario, Argentina, 2014.
- 4) Torres Sonia, Mercado Adela y colaboradores. Proyectos de Extensión con Participación Estudiantil: Química para Todos Partes I y II (2011-2012), La Química en la Escuela Rural (2013), El Laboratorio de Química en la Educación Primaria (2014).



Adela Mercado, Lilian Davies. XVI Reunión de Educadores en la Química- REQ 2013.

Ley de Educación Nacional, texto completo en <http://www.inet.edu.ar/normativa/ley-de-educacion-nacional>.

Ley de Educación de la Provincia de Salta, texto completo en <http://www.edusalta.gov.ar/index.php/docentes/normativa-educativa/leyes-provinciales/59-ley-7-546-de-educacion-de-la-provincia/file>

Sección: 12) Educación en Química

**PROBLEMAS DE MEZCLAS DE SOLUCIONES PARA ESTUDIANTES
NOVATOS DE QUÍMICA: CÁLCULO MATEMÁTICO VS. IMÁGENES**

Elvira Vaccaro¹, Patricia Calleri¹, Carlos A. Stella², Manuel Alonso³

¹Universidad de Buenos Aires, Ciclo Básico Común, Cátedra de Química, Sede Montes de Oca. ²Universidad de Buenos Aires, Facultad de Medicina, Departamento de Bioquímica Humana. ³Universidad de Buenos Aires, Ciclo Básico Común, Departamento de Ciencias Biológicas.

Ramos Mejía 841, Buenos Aires, Argentina.

Email: elviravaccaro@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

El análisis de las explicaciones y justificaciones, proporciona la oportunidad de explorar cómo se interpretan ciertos fenómenos y modelos científicos, y cómo se construyen relaciones entre los mismos; y, de este modo, sondear la comprensión alcanzada por los estudiantes [1].

Entre los distintos tópicos medulares de la Química, se encuentra el concepto de "solución" o "disolución" acuosa. Esta temática se enseña en la escuela media y en los primeros cursos de la universidad, y actúa como base para desarrollar muchos de los contenidos de la disciplina. Si bien se considera un concepto sencillo y es evaluado en diversas oportunidades, los estudiantes muestran importantes dificultades para resolver situaciones en las que están implicadas las soluciones.

El objetivo de este trabajo consistió en investigar las concepciones acerca del tema concentración de mezclas de soluciones, que presentan los estudiantes universitarios novatos.

METODOLOGÍA

Se trabajó con los estudiantes que cursan la asignatura Química en el Ciclo Básico Común (CBC), primer año de estudios de la Universidad de Buenos Aires, en la Sede Montes de Oca. Se les propuso resolver un cuestionario con tres preguntas (Cuadro 1) disponible en el aula virtual de la asignatura.

Las preguntas tienen un formato de respuestas de opción múltiple, pero, además, se solicitó que se justificara la afirmación elegida. Fueron formuladas con distintos tipos de lenguaje químico [2], con el fin de indagar los distintos niveles de comprensión alcanzados, al analizar las explicaciones proporcionadas. En todos los casos, se indagó cuál es la concentración final de una solución preparada al mezclar una solución concentrada y una solución diluida. A su vez, las 3 preguntas difieren en el formato: la primera indica las concentraciones en la unidad g/L, la segunda relata detalladamente las operaciones realizadas, y la tercera recurre a imágenes coloreadas.

Cuadro 1. Cuestionario propuesto a los estudiantes.
PREGUNTA 1
Un estudiante mezcló dos soluciones de Na ₂ CO ₃ de concentración 0,1 g/L y 0,5 g/L respectivamente. La concentración de la solución resultante podría ser:
a) 0,1 g/L; b) 0,6 g/L; c) 0,3 g/L; d) 0,001 g/L (elige una opción y justifica)

Continúa en la página siguiente

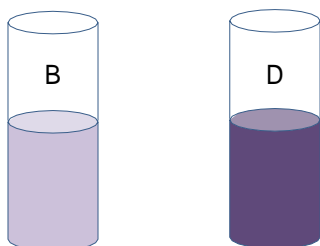
PREGUNTA 2

Un estudiante tiene dos vasos ("A" y "B") con el mismo volumen de líquidos incoloros. Los vuelca en una jarra "C". Si el vaso "A" contenía 100 g de azúcar por litro de agua y el vaso "B" tenía 500 g de azúcar por litro de agua. ¿Cuál será la concentración final resultante en la jarra "C"? Elige una opción y justifica.

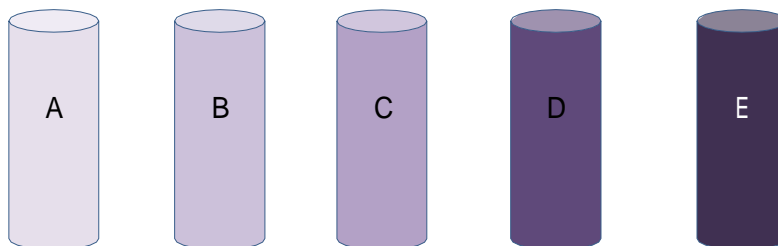
a) 100g de azúcar por litro; b) 300 g de azúcar por litro; c) 600 g de azúcar por litro; d) 10 g de azúcar por litro; e) Ninguna de las anteriores es correcta

PREGUNTA 3

Se preparan dos soluciones en dos recipientes (B y D) disolviendo 1 gramo y 6 gramos respectivamente de una sustancia sólida violeta en la misma cantidad de agua (sustancia violeta: permanganato de potasio, KMnO_4). En el esquema se representa el aspecto de los dos líquidos finales:



A continuación, se mezclan partes iguales de cada solución (B y D de la imagen de arriba) en otro recipiente. ¿Qué color crees que tendrá la solución resultante? Elige una opción y justifica. (Aclaración: los colores de las imágenes B de arriba y de abajo y D de arriba y de abajo son iguales)



- a) A
- b) B
- c) C
- d) D
- e) E

RESULTADOS y DISCUSIÓN

Las respuestas a las 3 preguntas se clasificaron en correctas e incorrectas. A su vez, dentro de las opciones incorrectas se discriminó en dos grupos: los que eligieron la opción incorrecta que implicaría sumar las concentraciones de las soluciones de partida, y los que eligieron otras opciones incorrectas (Tabla 1).

En la pregunta 1, el 51% (78 estudiantes) eligió la opción c), que es la correcta. Sin embargo, 12 respuestas no tenían ninguna justificación por lo cual se consideró que la respuesta podría haber sido elegida al azar; y en 13 respuestas se propusieron explicaciones afirmando que la concentración tiene que ser intermedia a la de las soluciones componentes. Los 53 estudiantes restantes efectuaron los cálculos matemáticos para llegar al valor correcto.

Por otra parte, 62 estudiantes (41%) eligieron la opción incorrecta que resulta de sumar las concentraciones de ambas soluciones. De estos, 34 justificaron que llegaron a este resultado sumando las concentraciones, el resto no justifica su elección. En este caso, cabe aclarar que esta opción, en la cual el valor resultante corresponde a la suma de las concentraciones, funcionó como anzuelo para detectar errores conceptuales.

Tabla 1. Clasificación de las respuestas de los estudiantes a las tres preguntas del cuestionario. Las respuestas se agruparon de acuerdo a si fueron respondidas en forma correcta o incorrecta, y en este último caso se discriminó entre las que implicaban sumar concentraciones y las restantes.

	Problema 1	Problema 2	Problema 3
Cantidad de respuestas totales	153	144	139
Cantidad de estudiantes que eligieron la opción correcta	78 (51%)	75 (52%)	96 (69%)
Cantidad de estudiante que eligieron la opción incorrecta que implicaría sumar las concentraciones,	62 (41%)	45 (32%)	8 (6%)
Cantidad de estudiantes que eligieron otras opciones incorrectas	13 (8%)	24 (17%)	35 (25%)

La concentración es la relación de dos variables: la masa de soluto y el volumen de la solución. Estas variables pueden analizarse por separado, pero luego deben interpretarse en conjunto ya que no varían en la misma dirección. La masa de soluto es directamente proporcional a la concentración, mientras que el volumen es inversamente proporcional a la misma. En las explicaciones, se observa, asimismo, la aparición de “errores semánticos” [3], originados por la confusión entre las connotaciones de las palabras utilizadas, al intercambiar términos de la disciplina que no son sinónimos, por ejemplo, confundir soluto, solvente y solución, o disolver con diluir y mezclar, concentración, densidad y molaridad.

En la pregunta 2, se trató de evitar posibles errores provenientes de la comprensión del enunciado [3] o del uso de fórmulas químicas que podrían complicar la interpretación de la pregunta. Sin embargo, el porcentaje de respuestas correctas (opción b)) fue similar a las de la pregunta 1.

Por su parte, la pregunta 3 apela a la habilidad visual, y supone que los estudiantes van a considerar que la intensidad del color es directamente proporcional a la concentración de solución. Las justificaciones son muy similares a las dadas en los problemas anteriores; sin embargo, el número de respuestas correctas fue mayor en este problema (69%), y, asimismo, un porcentaje muy bajo, eligió la respuesta que resultaba de sumar las concentraciones de las soluciones. Estos resultados sugerirían que la utilización de imágenes podría ser más efectiva como recurso didáctico que los ejemplos numéricos.

CONCLUSIONES

En Química del CBC, el elevado número de estudiantes conduce a que el enfoque de enseñanza utilizado sea fundamentalmente expositivo, combinado con la ejercitación de problemas y con una modalidad de evaluación que no muestra el desarrollo procedimental y conceptual que lleva a la resolución de los problemas [4].

Se observa un elevado porcentaje de estudiantes que responde incorrectamente a los problemas que demandan cálculos numéricos (preguntas 1 y 2), en contraste con las respuestas al problema que apela a la utilización de imágenes (pregunta 3). Estos resultados sugieren que el uso de este último recurso didáctico facilitaría el aprendizaje y la consiguiente resolución de este tipo de problemas relacionados con concentración de soluciones. Este abordaje visual debería ser tenido en cuenta a la hora de explicar los problemas de Química, en los que, históricamente, predominan resoluciones con cálculos numéricos.

REFERENCIAS

[1] Talanquer, V. (2010). Exploring dominant types of explanations built by General Chemistry students, *International Journal of Science Education*, 32:18,2393-2412.



- [2] Galagovsky, L., Bekerman, D. (2009). La Química y sus lenguajes: un aporte para interpretar errores de los estudiantes. *Revista electrónica de Enseñanza de las Ciencias* 8 (3), 952-975.
- [3] Astolfi, J. P. (2003). *El error, un medio para enseñar*. Sevilla: Díada Editora.
- [4] Calleri, P., Vaccaro, E. (2017) "La evaluación en Química como asignatura del Ciclo Básico Común de la Universidad de Buenos Aires". Memorias de las JEQUSSST-2017. Asociación Química Argentina. Buenos Aires. ISBN 978-987-46579-3-0

LA NATURALEZA DE LA QUÍMICA Y LOS MODELOS TEÓRICOS

Rodolfo Vergne

Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Universidad Nacional de Cuyo
Bernardo de Irigoyen 375, 5600. San Rafael, Mendoza, Argentina
rodolfovergne@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

El trabajo consiste en la identificación de los principales referentes bibliográficos para elaborar un marco teórico sobre las ventajas del enfoque de modelos teóricos propuestos por la filosofía de la ciencia contemporánea para la elaboración de un concepto de naturaleza de la química adecuado para la didáctica de la química.

1. Desde principios de los años 90 ha sido explícita la introducción de contenidos metateóricos en la Didáctica de las Ciencias, especialmente por el surgimiento del área de investigación e innovación didáctica conocida internacionalmente como estudios “HPS[ST]” (History and Philosophy of Science [for Science Teaching]). Se refiere a las contribuciones de la Historia de la Ciencia y de la Filosofía de la Ciencia a la Enseñanza de las Ciencias. Al interior de la HPS, se desarrolló una línea de investigación conocida como **NOS** (Nature of Science) o **Naturaleza de la Ciencia**. Precisa qué tipo de contribuciones, elementos y fundamentos interesan para la Educación Científica. Agustín Adúriz-Bravo (2005) se refiere a “*naturaleza de la ciencia*” para expresar “*una serie de ideas acerca de qué es la ciencia, cómo se elabora, se valida y se comunica y también de qué manera se relaciona con la tecnología, la sociedad, la cultura y la ética*”.
2. En ese sentido, ha surgido en los últimos años investigaciones sobre una especificación de la NOS que es la **Naturaleza de la Química**. “*La reflexión y la innovación sobre la Naturaleza de la Química contribuye sustancialmente a uno de los objetivos de la educación Química: la construcción de una imagen de la Química (y de los químicos) enriquecida, dirigida hacia una Educación Científica de calidad para todos*” (Díaz, Ariza, & Adúriz-Bravo, 2017).

De esta manera, “*la Naturaleza de la Ciencia se ha incorporado en los diversos ámbitos de trabajo de la Didáctica de la Química, y se ha especificado en forma de una Naturaleza de la Química*” (Díaz, Ariza, & Adúriz-Bravo, 2017, pág. 48). Es posible la confluencia de la reciente **Filosofía de la Química** y las llamadas “concepciones semánticas o **modelo teóricas**” de la Filosofía de la Ciencia. De este modo, seguimos la línea que vincula la Filosofía de la Química en la Enseñanza de la Química, desde una mirada didáctica de modo de poner en valor la especificidad de la Química como disciplina.

3. Algunos rasgos de la **Naturaleza de la Química** han sido abordados desde la **Filosofía de la Química**. Siguiendo a Martín Labarca (2005): la naturaleza de las entidades Químicas, el problema del realismo, la autonomía de la Química como disciplina, la modelización y la explicación en Química, el problema de las leyes y teorías en la Química, etc.
4. Las concepciones semánticas de las teorías científicas, podría equipar a los profesores y estudiantes con herramientas metateóricas para establecer nociones críticas y reflexivas sobre la Naturaleza de la Ciencia y la Naturaleza de la Química, y



dar a los profesores fundamentos para la toma de decisiones en el aula. Principalmente las nociones de **Modelo Teórico**. El uso tanto de **modelos químicos** como **modelos acerca de la Química** posibilitaría que los estudiantes se representen y expliquen con Química trozos de la realidad, que le den sentido a los fenómenos que la Química intenta explicar y del modo como la Química lo hace.

CONCLUSIÓN

La línea de desarrollo de las investigaciones sobre la didáctica de las ciencias, han incorporado el aporte metateóricos de disciplinas como la historia, la filosofía, etc. En la actualidad, se han especificado los estudios a las características propias de cada disciplina de las ciencias naturales. Así surge una didáctica de la química, con aportes metateóricos sobre la química. Se destaca dentro de las tradiciones sobre el concepto de naturaleza de la ciencia, la particularización en la noción de naturaleza de la química. La filosofía de la ciencia contemporánea ofrece sostenes ontológicos y epistemológicos fructíferos, como las reflexiones sobre los modelos teóricos de las actuales corrientes semanticistas.

BIBLIOGRAFÍA

- Adúriz-Bravo, A. (2010). Hacia una didáctica de las ciencias experimentales basada en modelos. *II Congreso Internacional en didácticas específicas*, 248.
- Chamizo, J. (2010). Una tipología de los modelos para la enseñanza de las ciencias. *Revista Eureka sobre enseñanza y divulgación de las ciencias*, 7(1), 26-41.
- Díaz, C., Ariza, Y., & Adúriz-Bravo, A. (25 de Setiembre de 2017). La "naturaleza de la química" en las líneas actuales de investigación sobre la enseñanza de la química. *Revista Química e Industria*. 45-57.
- Erduran, S., & Scerri, E. (2002). The nature of chemical knowledge and chemical education. En J. Gilbert, O. De Jong, R. Justi, D. Treagust, & J. Van Driel, *Chemical Education: Towards Research-based Practice* (págs. 7-27). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Gallego Badillo, R. (2004). Un concepto epistemológico de modelo para la didáctica de las ciencias experimentales. *Revista electrónica de enseñanza de las ciencias*, 3(3), 301-319.
- Giere, R. (1992). *La explicación de la ciencia: Un acercamiento cognoscitivo*. México: Consejo Nacional de. Ciencia y Tecnología.
- Halloun, I. (2007). Mediated modeling in science education. *Science & Education*, 16(7-8), 653-697.
- Izquierdo Aymerich, M., & Merino Rubilar, C. (2009). Los modelos en la enseñanza de la Química. *Enseñanza de las ciencias: revista de investigación y experiencias didácticas, (Extra)*, 3477-3479.
- Labarca, M. (2005). La filosofía de la química en la filosofía de la ciencia contemporánea. *Redes*, 11(21), 155-171.
- Scerri, E. (2005). Some aspects of the metaphysics of chemistry and the nature of the elements. *HYLE--International Journal for Philosophy of Chemistry*, 11(2), 127-145.



- Schwarz, C., Reiser, B., Davis, E., Kenyon, L., Achér, A., Fortus, D., . . . Krajcik, J. (2009). Developing a learning progression for scientific modeling: Making scientific modeling accessible and meaningful for learners. *Journal of research in science teaching*, 46(6), 632-654.
- Suppe, F. (1974). *The Structure of Scientific Theories*. Urbana: University of Illinois Press.
- Suppe, F. (1979). *La estructura de las teorías científicas*. Madrid: Editora Nacional.
- Van Fraassen, B. (1996). *La imagen Científica*. Barcelona: Paidós.

**ESTUDIO SOBRE INSTRUMENTOS Y CRITERIOS DE EVALUACIÓN EN CIENCIAS
EXPERIMENTALES DE ASIGNATURAS DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA
QUÍMICA**

Romina Biotti, Ayelen Aquino, Graciela Olmos, Agustina Halac, Adriana Acosta

Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero
2829, Santa Fe, Argentina
rbiotti@fiq.unl.edu.ar

Sección 12 - Educación en Química

Introducción

La evaluación de los aprendizajes, cualquiera sea la concepción que se sustente, es importante especialmente en el contexto universitario y está sujeta a su capacidad para evaluar justa y equitativamente a grupos numerosos integrados por alumnos diferentes. En las propuestas evaluativas actuales se reconocen modelos de evaluación que exponen qué es y cómo debe conducirse este proceso. Al respecto, existen dos operaciones, la primera es recoger información y la segunda es analizarla e interpretarla [1,2].

El presente trabajo se basa en el estudio exploratorio sobre lo cognitivo, denominado "Taxonomía de Bloom", que consiste en una clasificación de objetivos llevada a cabo de forma jerárquica, organizada en base a si la actividad requiere de un procesamiento más o menos complejo [3]. En lo que respecta a la clasificación, se encuentran las siguientes dimensiones: Conocimiento, Comprensión, Aplicación, Análisis, Síntesis y Evaluación. En 2001 David Krathwohl y Lorin Anderson, propusieron utilizar verbos para valorar cada una de las categorías [4]. Esto facilita la comprensión de que el objetivo es el hecho de hacer determinada acción y no su resultado en sí. Se enfatiza que se está ante un suceso que requiere de una actitud activa y hace del alumno protagonista de su propio proceso de aprendizaje.

Este trabajo tiene como objetivo comprender aspectos relevantes de las prácticas evaluativas utilizadas en asignaturas de las carreras que se dictan en la Facultad de Ingeniería Química (FIQ-UNL). Se planteó la hipótesis de que la reflexión sobre prácticas actuales de evaluación en física y química, y los cambios a introducir, permiten la toma de decisiones orientando cambios en las propuestas de enseñanza.

Se relevarán y describirán instrumentos de evaluación utilizados en los últimos tres años. Asimismo se realizarán entrevistas a docentes cuyas materias brindan la documentación de análisis. Se pretende analizar criterios de evaluación, que se puedan inferir de los instrumentos evaluados, y contrastar criterios utilizados para evaluar contenidos teóricos con los utilizados en la resolución de problemas.

Metodología

Se analizan exámenes parciales o finales de las asignaturas Química General, Física I y II, Química, Nutrición y Legislación de Alimentos e Historia de la Ciencia y de la Técnica.

Cada paso en esta investigación se sustenta en la técnica documental, lo que permite la recopilación de información para elaborar un marco teórico conceptual. Además de la observación y recopilación de datos, y su transformación con técnicas de análisis apropiadas, que resulten interpretables con respecto a la hipótesis propuesta.

En la Tabla 1 se muestra el modelo general utilizado para el estudio exploratorio, con el listado de dominios a considerar.

Tabla 1. Estudio exploratorio aplicando la Taxonomía de Bloom actualizada.

Materia:					
Carrera:					
Cuatrimestre:					
Examen preparado por el docente			Examen realizado por el alumno		
NºPregunta	¿Qué se pregunta?		¿Qué corrige el docente?	¿Que contesta el Alumno?	
	Dominio	Habilidad*		(+)	(-)
1	A) Recordar				
	B) Comprender				
	C) Aplicar				
	D) Analizar				
	E) Evaluar				
	F) Crear				

*Se colocarán los números asignados a cada habilidad.

El análisis exploratorio se realiza teniendo en cuenta los siguientes aspectos y en la siguiente secuencia:

- Análisis de las preguntas de los exámenes, detectando los dominios que prevalecen en cada pregunta, como así también las habilidades correspondientes.

- Identificación de cada habilidad con una acción dentro de cada pregunta, para armar una guía general que contenga los dominios, habilidades y acciones.

- Reconocimiento de que tipo de habilidad desarrolla el alumno, identificando con signo positivo o negativo, de acuerdo a si fueron o no alcanzadas. Cada pregunta tiene asignada un puntaje, esto será de guía para la identificación de la habilidad alcanzada satisfactoriamente, aunque no necesariamente se condice con el puntaje otorgado por el evaluador.

Las habilidades consideradas se numeran de forma correlativa para facilitar la lectura y la futura interpretación de datos.

Resultados y Discusión

Se realizó un estudio exhaustivo de la bibliografía, desarrollando seminarios de discusión con los docentes-investigadores del equipo de trabajo sobre lo referente a aspectos metodológicos, teóricos y epistemológicos.

El estudio se encuentra en una fase exploratoria. La Tabla 2 ejemplifica el análisis realizado en el examen preparado por el docente correspondiente a parciales de Química General de Licenciatura en Química. En cada pregunta se identifican las habilidades que se pretenden evaluar, lo que posteriormente permite tipificar el Dominio.

Tabla 2. Taxonomía de Bloom aplicada al examen preparado por el docente

Materia: Química General		
Carrera: Licenciatura en Química		
Cuatrimestre: primero y segundo		
Examen preparado por el docente		
Nº Pregunta	¿Qué se pregunta?	
	Dominio	Habilidad
Calcular la solubilidad de una solución de Mg(OH)₂ en contacto con una solución de KOH 0,2M	A) Recordar	1,2,3
	B) Comprender	9,12
	C) Aplicar	17,19,21
	D) Analizar	28
	E) Evaluar	29,32,35
	F) Crear	--

Habilidades identificadas:

- 1- DESCRIBIR definición de solubilidad
- 2- ENCONTRAR fórmula de solubilidad
- 3- IDENTIFICAR compuestos y reacción química
- 9- CLASIFICAR tipo de reacción
- 12- EXPLICAR reacción química
- 17- DESEMPEÑAR método para calcular S
- 19- IMPLEMENTAR fórmulas
- 21- EMPLEAR equilibrio de solubilidad
- 28- ESTRUCTURAR ecuación de equilibrio de solubilidad
- 29- ATRIBUIR un resultado
- 32- INTEGRAR informar análisis del problema con su resultado
- 35- ESTRUCTURAR reacción, reactivos y productos

Posteriormente se seguirá el análisis del examen realizado por el alumno. Esta metodología se aplicará en las evaluaciones de todas las asignaturas que participan de este proyecto. Además se realizarán entrevistas semi-estructuradas a los docentes para obtener información acerca de los criterios utilizados en las correcciones. Luego se desplegará una secuencia de indagación con el aporte estadístico y teórico para repensar los resultados obtenidos, la discusión, la búsqueda de conclusiones y la elaboración de un informe final.

Conclusiones

En base a lo analizado hasta el momento, se reconoce la necesidad de una investigación que dé cuenta de aspectos relevantes de la evaluación utilizados en



distintas asignaturas, de los ciclos básico y superior que conforman las carreras de la FIQ-UNL. Un relevamiento que permita conocer los diversos tipos de estrategias a la hora de pensar la construcción de los procesos de evaluación.

Bibliografía

- 1- Anijovich, R. (2010) La evaluación significativa, Ed. Paidós, Buenos Aires.
- 2- Camilloni, A., Celman, S., Litwin, E. y Palou de Maté, M. (2003) La evaluación de los aprendizajes en el debate didáctico contemporáneo, Ed. Paidós, Buenos Aires
- 3- Bloom, B., Hastings, T., Madaus, G. (1956) Evaluación del aprendizaje. Ed. Argentina Troquel, Buenos Aires.
- 4- Anderson, L. W. and Krathwohl, D. R., et al (Eds.) (2001) A Taxonomy for Learning, Teaching, and Assessing: A Revision of Bloom's Taxonomy of Educational Objectives. Allyn & Bacon. Boston, MA (Pearson Education Group).

**EXTRACCIÓN DEL ACEITE DE AMARANTO COMO PROPUESTA DE UN
TRABAJO PRÁCTICO DE QUÍMICA ORGÁNICA ENFOCADO POR
COMPETENCIAS**

Luna Gloria; Martínez Susana.

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca.
Avenida Belgrano 300. Catamarca, Argentina. gluna_61@yahoo.com.ar

Sección del congreso: Educación en Química

Introducción

Los contenidos del programa de Química Orgánica II vigente de la carrera de Licenciatura en Química están organizados por una parte por grupos funcionales como medio para explicar las reacciones químicas y una segunda parte propone tratar tipos de reacciones específicas organizadas por mecanismos comunes más que por grupo funcional. Finalmente mediante una visión global muestra cómo las características estructurales junto con las reacciones específicas sirven para la comprensión de la estructura química y la función de importantes materiales de origen natural y manufacturado. El estudio de biomoléculas es un tema central en la enseñanza de la Química Orgánica II, es un complemento que permite profundizar en temas como carbohidratos, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos. Su enseñanza trae aparejada la realización de prácticos de laboratorio que son importantes como actividad integradora ya que permiten al alumno forjar principios mediante la aplicación en casos reales debido a que muchas veces, el estudiante no tiene una imagen clara de lo que se hace en esta disciplina por lo que siente que recibe mucha información sin relación con la vida real.

Como un aporte a la solución de estas dificultades se propone una estrategia didáctica entendida como acciones que favorecen el aprendizaje, basada en la adquisición de competencias en un sentido coherente con las aspiraciones de la educación científico-tecnológica actual. En este sentido se busca trascender de una educación memorística basada principalmente en la reproducción mental de conceptos y sin mayor aplicación a una educación que además del dominio teórico facilite el desarrollo de habilidades aplicativas, investigativas y prácticas que hagan del aprendizaje una experiencia vivencial y realmente útil para sus vidas y para el desarrollo del país (Tejada, 2003).

Objetivos

El objetivo de este trabajo es llevar a cabo la actividad experimental extracción del aceite de amaranto con la cual se orientara a los alumnos para que se aproximen al concepto de lípidos ofreciendo situaciones de estudio enfocadas en la enseñanza por competencias.

Metodología

Para la aplicación de esta metodología se seleccionó como trabajo práctico de laboratorio la extracción del aceite de amaranto debido a la importancia alimenticia de este grano andino ya que aunque se trata de un alimento ancestral recobra importancia en nuestros días por sus propiedades nutricionales principalmente en el valor proteico. Cabe destacar la importancia de incluir en los trabajos prácticos de



Química Orgánica II temas inherentes a la realidad regional ya que además de informar sirven de disparador para el tratamiento de contenidos procedimentales y actitudinales que apuntan a una formación de químicos responsables y comprometidos con la realidad.

Para ello se diseñó una estrategia didáctica cuyas actividades se dividen en dos etapas en las que los alumnos organizados en grupos deberán llevar a cabo. La primera etapa dirigida a enfrentar situaciones en las que se vean obligados a asumir decisiones mediante experiencias de investigación. Por lo tanto deberán revisar e investigar el origen de los alimentos andinos, la producción en nuestra región, la importancia en la nutrición, el concepto de lípidos, grasas y aceites, los métodos físicos de separación y purificación, etc. La segunda etapa consiste en suscitar la adquisición de destrezas y habilidades de técnicas específicas mediante tareas realizadas en el laboratorio. Para ello los estudiantes deberán diseñar un plan de trabajo cuyo objetivo consiste en el aislamiento del aceite de amaranto y determinación de algunas propiedades físicas y químicas, valiéndose de todas las herramientas teóricas investigadas y de los materiales y reactivos disponibles. Posteriormente, deben presentarlo en forma oral y escrita, ejecutarlo y realizar un informe final (escrito y oral) en el que se comunican, analizan y discuten los resultados. Se propone a los alumnos consignas que describan problemáticas reales, las que permitirán integrar todo lo aprendido en las clases de química orgánica.

Resultados

En esta metodología, la teoría y la parte experimental se encuentran estrechamente vinculadas, lo que permitirá al estudiante desarrollar la capacidad de investigación participando en estudios reales, ya que muchos de ellos tienen el concepto de que la química orgánica es una ciencia árida, compleja y en cierto modo desligada de nuestra vida.

Normalmente, las prácticas tradicionales en las que el estudiante sólo tiene que seguir lo que está indicado en el protocolo de la guía de trabajos prácticos producen falta de responsabilidad, pérdida de atención y aburrimiento, lo que desvirtúa los objetivos asociados con las mismas. Por otra parte, con frecuencia, en este tipo de prácticas se dice que los estudiantes no arriban a los resultados esperados, lo que convierte esa experiencia en una práctica altamente frustrante y desmotivadora para el alumno.

En el contexto planteado en el presente trabajo son los estudiantes quienes deben diseñar con fundamento el protocolo a seguir y no existen fracasos, sino situaciones para replantear la práctica y generar nuevas preguntas. Se destacan aspectos tales como mayor motivación, manejo más crítico de la información de diversas fuentes, mejor disposición y mayor claridad en las presentaciones orales y en los documentos escritos, mejor utilización del tiempo, mejor aplicación de pautas metodológicas científicas, actitud proactiva hacia su propio aprendizaje, que va más allá del contenido disciplinar específico a aprender, mejor adaptación para cumplir roles en diferentes equipos de trabajo cooperativo, responsabilidad para cumplir con pautas establecidas y mayor creatividad.

Conclusiones

Con la puesta en marcha de esta modalidad de trabajo se espera:

- El desarrollo de capacidades y la adquisición de conocimientos sobre la temática, que permitan generar un cambio conceptual y metodológico.



- Contribuir con el desarrollo, comprensión y asimilación de los contenidos del programa y facilitar el abordaje de temas transversales desarrollando una actitud positiva hacia el aprendizaje de la química.

Referencias bibliográficas

Fox M.A.; Whitesell J.K. Química Orgánica. Segunda edición. México. Pearson Educación. 2000

Bunk, G. P. La transmisión de competencias en la formación y perfeccionamiento profesionales de la RFA. Revista Europea de Formación Profesional, 1, 8-14. 1994

Zabalza, M. A. Competencias docentes del profesorado universitario. Calidad y desarrollo profesional. Madrid: Narcea. 2003

Tejada, J. Formación profesional. Universidad y formación permanente. En J. M. Martínez Selva y R. Cifuentes, La universidad profesional. Relaciones entre la universidad y la nueva formación profesional (pp. 87-131). Murcia: Consejería de Educación y Cultura. 2003.



Analizando el programa de Química Orgánica del Técnico Químico Universitario se advierte que el tratamiento de los distintos grupos funcionales no contempla un abordaje desde una perspectiva ambientalista.

Bajo la perspectiva de trabajar en conjunto con la cátedra Laboratorio III de la carrera del técnico que incluye, en su modalidad de trabajo, abordajes de esta naturaleza, es que surge esta propuesta.

La enseñanza de las ciencias tiene que adoptar hoy como uno de sus objetivos prioritarios enseñar a los alumnos procedimientos para el aprendizaje de la misma. Practicar la ciencia a lo largo de la historia se ha realizado a través de distintas formas, esta práctica ha generado diversos métodos y procedimientos científicos donde lo importante es comprenderlos para investigar fenómenos, resolver problemas y seguir intereses concretos.

En química orgánica, las clases prácticas son importantes como actividad integradora, ya que permiten al alumno forjar principios mediante la aplicación en casos reales debido a que muchas veces, el estudiante no tiene una imagen clara de lo que se hace en esta disciplina por lo que siente que recibe mucha información sin relación con la vida real.

En este contexto nos preguntamos qué estrategias didácticas permitirían beneficiar en los cursos universitarios de Química Orgánica la adquisición de competencias en un sentido coherente con las aspiraciones de la educación científico-tecnológica actual. Para esto se requiere definir qué entendemos por competencias y plantear qué tipo de certezas deberíamos conseguir para decidir en qué medida lo que se hace habitualmente en las aulas promueve la adquisición de las mismas. Según los especialistas (Tejada, 2003) las competencias educativas consisten en la combinación integrada de conocimientos, habilidades y actitudes, que se ponen en acción para un desempeño adecuado en un contexto dado. Más aún, se habla de un saber actuar movilizando todos los recursos. La competencia implica poder usar el conocimiento en la realización de acciones y productos (ya sean abstractos o concretos). En este sentido, se busca trascender de una educación memorística, basada principalmente en la reproducción mental de conceptos y sin mayor aplicación, a una educación que además del dominio teórico facilite el desarrollo de habilidades aplicativas, investigativas y prácticas, que hagan del aprendizaje una experiencia vivencial y realmente útil para sus vidas y para el desarrollo del país.

METODOLOGÍA

RESULTADOS

CONCLUSIONES

Se puede observar que la propuesta de una educación basada en competencias es un importante avance respecto de las tradicionales clasificaciones de contenidos (conceptuales, procedimentales y actitudinales) que son enseñados como compartimientos aislados.

Los contenidos de los programas de Química Orgánica I y Química Orgánica II vigentes, de las carreras Profesorado y Licenciatura en Química están organizados por grupos funcionales como medio para explicar las reacciones químicas. Esta organización ha dificultado el aprendizaje a causa del uso de reactivos comunes para los distintos grupos funcionales. Como consecuencia, el estudiante adquiere demasiada información sin conexión con la realidad, resultándole una materia abrumadora.

El presente trabajo tiene como propuesta reformular las actividades prácticas de laboratorio en un curso de Química Orgánica II, ofreciendo situaciones de estudio que incluyen contenidos inherentes a la realidad regional enfocada en la enseñanza por competencias.

Teniendo en cuenta que uno de los contenidos primordiales de Química Orgánica II es el estudio de las biomoléculas, en este caso, se considerará la extracción del aceite de amaranto como uno de los ejes principales para el estudio del tema lípidos. Cabe destacar la importancia de incluir en las clases de Química Orgánica temas inherentes al análisis e investigación de este grano andino, pues se trata de un alimento de gran valor nutritivo que, dada su importancia, su cultivo se encuentra en vías de recuperación y revalorización en la región de la Puna catamarqueña, motivando al estudiante en el proceso de aprendizaje.

Para llevar a cabo esta tarea, se diseñó una estrategia aplicable en el desarrollo de las clases prácticas de laboratorio. Dichas actividades se dividen en dos etapas, en las que los alumnos, organizados en grupos, deberán llevar a cabo.

La primera etapa, dirigida a enfrentar situaciones en las que se ven obligados a asumir decisiones mediante experiencias de investigación. Para ello, deberán



revisar e investigar el origen de los alimentos andinos, la producción en nuestra región, la importancia en la nutrición, el concepto de lípidos, grasas y aceites, los métodos físicos de separación y purificación, etc. La segunda etapa consiste en suscitar la adquisición de destrezas y habilidades de técnicas específicas mediante tareas realizadas en el laboratorio. Para ello, los estudiantes deberán diseñar un plan de trabajo cuyo objetivo consiste en el aislamiento del aceite de amaranto y determinación de algunas propiedades físicas y químicas, valiéndose de todas las herramientas teóricas investigadas y de los materiales y reactivos disponibles. Posteriormente, deben presentarlo en forma oral y escrita, ejecutarlo y realizar un informe final (escrito y oral) en el que se comunican, analizan y discuten los resultados. Se propone a los alumnos consignas que describan problemáticas reales, las que permitirán integrar todo lo aprendido en las clases de química orgánica.

En esta metodología, la teoría y la parte experimental se encuentran estrechamente vinculadas, lo que permitirá al estudiante desarrollar la capacidad de investigación participando en estudios reales, ya que muchos de ellos tienen el concepto de que la química orgánica es una ciencia árida, compleja y en cierto modo desligada de nuestra vida.

Normalmente, las prácticas tradicionales en las que el estudiante sólo tiene que seguir lo que está indicado en el protocolo de la guía de trabajos prácticos producen falta de responsabilidad, pérdida de atención y aburrimiento, lo que desvirtúa los objetivos asociados con las mismas. Por otra parte, con frecuencia, en este tipo de prácticas se dice que los estudiantes no arriban a los resultados esperados, lo que convierte esa experiencia en una práctica altamente frustrante y desmotivadora para el alumno.

En el contexto planteado en el presente trabajo son los estudiantes quienes deben diseñar con fundamento el protocolo a seguir y no existen fracasos, sino situaciones para replantear la práctica y generar nuevas preguntas. Se destacan aspectos, tales como mayor motivación, manejo más crítico de la información de diversas fuentes, mejor disposición y mayor claridad en las presentaciones orales y en los documentos escritos, mejor utilización del tiempo, mejor aplicación de pautas metodológicas científicas, actitud proactiva hacia su propio aprendizaje, que va más allá del contenido disciplinar específico a aprender, mejor adaptación para cumplir roles en diferentes equipos de trabajo cooperativo, responsabilidad para cumplir con pautas establecidas y mayor creatividad.

Sin bien no existen resultados cuantitativos que reflejen las compatibilidades sobre el aprendizaje de esta modalidad, esperamos que, a medida que esta modalidad se desarrolle de manera paulatina a lo largo de la carrera, se logre un cambio conceptual y metodológico, actitudes sociales y gestión de información.

Consideramos que cuando el alumno dispone de ciertas técnicas suficientemente dominadas para una tarea puede comenzar a usarlas dentro de un plan estratégico en los posibles contextos en los que se desempeñará como profesional.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



Bunk, G. P. (1994) La transmisión de competencias en la formación y perfeccionamiento profesionales de la RFA. *Revista Europea de Formación Profesional*, 1, 8-14. [[Links](#)]

Zabalza, M. A. (2003). *Competencias docentes del profesorado universitario. Calidad y desarrollo profesional*. Madrid: Narcea. [[Links](#)]

Tejada, J. (2003). Formación profesional. Universidad y formación permanente. En J. M. Martínez Selva y R. Cifuentes (Coords.), *La universidad profesional. Relaciones entre la universidad y la nueva formación profesional* (pp. 87-131). Murcia: Consejería de Educación y Cultura. [[Links](#)]

EJE TEMÁTICO: Educación en Química.

**EN TALLERES DE EXPERIMENTACIÓN, HABLAMOS DE COLORANTES
NATURALES Y SINTÉTICOS EN ALIMENTOS.**

Carolina Gottero, Ana Ocampo, Silvina Rebechi

Cátedra: Química, Nutrición y Legislación de Alimento (QNLA). Facultad de Ingeniería Química (FIQ). Universidad Nacional del Litoral (UNL). Santiago del Estero 2829- (3000). Santa Fe. Argentina. Mail: carogottero@hotmail.com

Resumen:

En este trabajo se presenta el diseño de la técnica de extracción de colorantes con el empleo de la alúmina ácida en distintas muestras de alimentos. Con el fin de elaborar una guía de laboratorio para los alumnos universitarios que cursen la asignatura de QNLA.

La puesta a punto de la técnica se encuadra en la Práctica Extracurricular de Docencia (PED) destinadas a la formación del estudiante universitario en áreas relacionadas con la docencia de grado por medio de su participación en actividades relacionadas al ejercicio docente. En esta actividad se vinculan docentes y alumnos universitarios que cursen QNLA, permitiendo el intercambio de saberes prácticos y científicos.

Se realizó una articulación con el nivel medio a través del Taller teórico-práctico, organizado en el marco del Programa de Promoción de Cultura Científica, para motivar el aprendizaje creativo y facilitar a docentes estrategias para la enseñanza significativa de la ciencia en el aula.

Palabras claves: Técnica-Alúmina ácida-Experiencia-Colorantes-Alimentos.

Introducción:

El color de los alimentos se debe a sustancias naturales y artificiales presentes en ellos que se conocen como colorantes. El agregado del mismo como aditivos alimentarios es regulado por el Código Alimentario Argentino (C.A.A.).

Los colorantes naturales, llamados pigmentos, son sustancias naturales de las células, tejidos vegetales y animales que imparten color además de poder tener otras propiedades. En cambio, los colorantes sintéticos son compuestos desarrollados en laboratorios, todos son ácidos e hidrosolubles.[1]

Teniendo en cuenta la necesidad de la cátedra de QNLA, la propuesta que se plantea es la construcción de un trabajo práctico, titulado: "Determinación de colorantes sintéticos hidrosolubles y caracterización de colorantes naturales en alimentos". Esta guía de laboratorio se basa en los resultados obtenidos en la puesta a punto de una nueva técnica basada en la extracción de colorantes en diferentes matrices alimentarias con el empleo de la alúmina ácida e identificación por medio de la cromatografía y/o espectrofotómetro.[2] Las expectativas de esta guía es que los estudiantes universitarios adquieran destrezas en la preparación de las distintas matrices alimentarias para una apropiada extracción de colorantes hidrosolubles con la alúmina ácida, en el manejo del espectrofotómetro y en cromatografía en papel. De esta manera, puedan establecer las relaciones adecuadas a partir de las observaciones realizadas.

Simultáneamente, se diseña una guía de laboratorio para el taller: “Tras la Huella... del Color”, cuya finalidad es extraer antocianinas de los alimentos, observar su comportamiento frente a soluciones ácidas y básicas y determinar frente a la alúmina ácida si es un colorante natural o artificial. [3]

Se propone reconocer en los alimentos que se consumen frecuentemente si el color que presenta se debe a un pigmento natural o es de índole artificial. Se plantea este desafío para incentivar a los estudiantes a pensar y experimentar con alimentos que forman parte de la vida cotidiana.

Desarrollo:

Las actividades planteadas:

- Determinación de colorantes por un método cualitativo de extracción con alúmina ácida marca Sigma, lavado con agua destilada y luego se lava con alcohol. La elución se realiza con solución amoniacal al 2% y esa elución se somete a identificación por cromatografía y/o espectrofotómetro mediante el espectro UV/VIS LAMDA 20.

- Aplicación a diferentes muestras de alimentos como: gelatinas, lácteos, caramelos, bebidas, dulce de membrillo, colorantes de pastelería, vino, repollo, moras, zanahorias y su preparación para la extracción es diferente.

- Siembra de los colorantes extraídos en papel junto a patrones de referencia es decir colorantes sintéticos que permite el C.A.A. [4], aplicando técnicas cromatografías en papel y capa fina.

- Identificación mediante el color y las Relaciones de Frente (Rf) comparando las bandas de colorante de la muestra incógnita y el estándar correspondiente.

- Confección de guía de trabajo práctico para el nivel universitario y puesta en marcha experimental con los estudiantes del Profesorado en Química y la Licenciatura.

- Adaptación de lo trabajado en la PED, con el objetivo de construir un taller destinado a los alumnos de la escuela secundaria y colaboración en el dictado de dicho taller.

Las actividades programadas para dicho taller:

- Extraer colorante natural (antocianinas) con solución alcohólica de diferentes alimentos: cebolla colorada, frutilla, remolacha.

- Fijar y desmontar el colorante en la alúmina ácida, haciendo uso de otros alimentos (confites y repollo colorado). Saludos

- Identificar los colorantes por espectrofotómetro.

Resultados:

En general el colorante se fija y se extrae fácilmente de la alúmina ácida si la muestra no está muy concentrada. Se observó que el colorante queda firmemente adherido en la alúmina cuando se trata de un colorante natural hidrosoluble, método que permite diferenciarlos de los colorantes artificiales que son todos hidrosolubles.

Se buscaron y probaron distintos sistemas de solventes para seleccionar el mas apropiado.

Se confeccionó una guía de trabajos prácticos para los alumnos universitarios y se logró la adaptación de lo experimentado en la PED para realizar el taller destinado a alumnos de escuelas secundarias. Durante el mismo se trabajó con la enseñanza por indagación, es decir se les va haciendo continuas preguntas con el objetivo de que puedan construir el conocimiento y realizar el aprendizaje significativo.

Conclusión:



Se abordó una nueva metodología para la extracción de colorantes de los alimentos mediante el empleo de alúmina activada. Su puesta en marcha, permitió comprobar que no solo es aplicable a muestras de alimentos que contienen colorantes sintéticos hidrosolubles sino también a muestras de colorantes naturales liposolubles como los carotenos, usando alcohol absoluto a pH ácido.

Una de las ventajas del uso de la alúmina activada para fijar y extraer colorantes es su propiedad anfótera y la optimización de los tiempos, debido a que se pueden trabajar simultáneamente diferentes muestras. Esto permite llevar a cabo una mayor cantidad de experiencias lo que posibilita adquirir destrezas y habilidades necesarias para lograr un mejor aprendizaje de los contenidos involucrados.

Finalmente, se logró transponer los conocimientos adquiridos a la construcción de trabajos prácticos destinados a alumnos universitarios y del nivel medio, aplicando herramientas y saberes adquiridos en la formación docente. El desarrollo de esta práctica permitió construir aprendizajes significativos relacionados con la profesión; profundizar sobre el conocimiento de los contenidos de la temática abordada; desarrollar destreza en el manejo de equipos y material de laboratorio; diseñar material didáctico; aprender a trabajar en equipo; comprender la importancia de la actualización permanente del curriculum.

Referencias bibliográficas:

- [1] Fennema O. Química de los alimentos. Ed. Acribia, España 2000.
- [2] SISIB. Colorantes en alimentos y bebidas. Biblioteca digital de la Universidad de Chile.
- [3] Ortiz Mena. Propiedades funcionales de las antocianinas. Bio Revista tecnia, pág. 17-22. México, 2011.
- [4] www.anmat.gov.ar/alimentos/normatia-alimentos_caa.aspCodigoAlimentarioArgentino



13-Nanoquímica y Nanotecnología

DESPLAZAMIENTO DE PETRÓLEO Y PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS FUNCIONALIZADAS COVALENTEMENTE

Autores: Ana Beatriz Fossati, Miriam Martins Alho, Silvia Elena Jacobo

Lugar de trabajo: DiQuiMMAI, Facultad de Ingeniería, U.B.A., Paseo Colón 850, (1063), 5to piso, C.A.B.A, ana.b.fossati@gmail.com

Introducción

En los últimos años se ha presentado una creciente demanda para desarrollar métodos rápidos y selectivos de remoción de petróleo de soluciones acuosas. Los derrames de petróleo son uno de los mayores problemas medioambientales del mundo, debido a que una fracción sustancial del petróleo se encuentra formando emulsiones, lo que hace que sea extremadamente difícil de separar. Los métodos de limpieza tradicionales tienen ciertas limitaciones, no solo por su baja capacidad de adsorción [1] sino también por la generación de algunos contaminantes secundarios. El propósito de este trabajo es preparar y caracterizar nuevos materiales con aplicación potencial de remover petróleo de las soluciones salinas [2] y explorar sus propiedades de adsorción.

Resultados

- Se sintetizaron y funcionalizaron nanopartículas magnéticas (MNPs)
- Se realizaron perfiles magnéticos de las MNPs con y sin funcionalización
- Se analizaron las mismas por DRX, TEM, TGA
- Se realizaron pruebas de remoción magnética de petróleo puro y en solución salina
- Se efectuaron ensayos de desplazamiento de petróleo y medición del ángulo de contacto

Conclusiones

- Se verificó la estructura espinela y el comportamiento magnético de las MNPs desnudas y funcionalizadas, con tamaños entre 6-9 nm
- Se obtuvo un ferrofluido acuoso (0,005%) con el que se consiguieron altos valores de ángulo de contacto (108°) similares a los obtenidos utilizando surfactantes (0,1%) reportados por Pichot et al [3]. Se observó un completo desplazamiento capilar de petróleo (100%) con este ferrofluido experimental.
- Se obtuvieron buenos porcentajes de recuperación de petróleo en emulsiones acuosas (86%) similares a los reportados por Saebom Ko et al [4] con NPs y una completa recuperación de petróleo (100%) a partir de soluciones salinas.
- Se verificó que la presencia de enlaces covalentes mejoró la capacidad de adsorción de las nanopartículas en emulsiones en un 16%

Referencias

- [1] Y. Ho, Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods, Polish Journal of Environmental Studies 15 (2006) 81–86.
- [2] A.B. Fossati et al., Polymer-functionalized nanoparticles for improving oil displacement, Adv. in Nat. Sc.: Nanos. and Nanotec., Vol. 9 (2018) 015007 (8pp).
- [3] R. Pichot et al., Competitive adsorption of surfactants and hydrophilic silica particles at the oil–water interface: Interfacial tension and contact angle studies, J. of Col. and Int. Sc. 377 (2012) 396–405.
- [4] Saebom Ko et al, Amine functionalized magnetic nanoparticles for removal of oil droplets from produced water and accelerated magnetic separation, J Nanopart Res (2017) 19: 132

RECUBRIMIENTOS ADITIVADOS CON NANOPARTÍCULAS OBTENIDAS POR SÍNTESIS VERDE PARA EL CONTROL DEL BIODETERIORO DE MATERIALES ESTRUCTURALES

Erasmó Gámez-Espinosa ^{(a)*}, Leyanet Barberia-Roque ^(a), Cecilia Deyá ^(a,b) y Natalia Bellotti ^(a,b)

^(a) Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas - CIDEPINT (CIC-CONICET-UNLP), Av. 52 e/ 121 y 122, B1900AYB La Plata, Argentina

^(b) Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

[*e.gamez@cidepint.gov.ar](mailto:e.gamez@cidepint.gov.ar)

Introducción

Los hongos filamentosos son microorganismos que causan el deterioro de los materiales estructurales debido a su plasticidad ecológica y funciones vegetativas. Una de las estrategias para controlar este tipo de biodeterioro es la utilización de recubrimientos funcionalizados con sol-gel. A su vez estos recubrimientos, pueden aditivarse con dopantes activos antifúngicos que quedan retenidos en la red de silanos cuando se prepara el gel. Así, nanopartículas metálicas con actividad antifúngica obtenida a través de extractos acuosos de plantas pueden quedar retenidas durante la formación del recubrimiento.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la actividad antifúngica de recubrimiento sol-gel aditivado con nanopartículas de plata para el control del biodeterioro de materiales estructurales.

Materiales y Métodos

La síntesis de nanopartículas se realizó partiendo de una solución acuosa de AgNO_3 10^{-2} M a la cual se adicionó en constante agitación extracto vegetal de *Senna occidentalis* a 60°C por 30 minutos. La suspensión estable fue caracterizada mediante espectroscopia UV-vis, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Difracción de Rayos X [1]. Para la preparación de los recubrimientos, se utilizó 3-Mercaptopropil trimetoxisilano (MTMO) (Sigma-Aldrich, utilizado como se suministra) que se adicionó en dos concentraciones: 0,01 y 0,005 mL/ mL. La cantidad de silano correspondiente se añadió en agitación constante a una solución que contenía 0,9 mL /mL de etanol y 0,06 mL /mL de nanopartículas en suspensión, el pH se ajustó previamente a 4 con HNO_3 . También se prepararon recubrimientos en los que se reemplazó el mismo volumen de nanopartículas en suspensión por agua destilada. Después de 1 hora de hidrólisis, se sumergieron ladrillos de $2,5\text{ cm}^2$ en las soluciones durante 90 segundos y se dejaron secar durante 14 días a 25°C . Después de este tiempo, se evaluó la actividad antifúngica del recubrimiento sol-gel. Los recubrimientos fueron caracterizados mediante determinación de adsorción de agua (AA), medida de ángulo de contacto (AC), determinación de tensión superficial (TS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS) [2]. Los ladrillos recubiertos se expusieron frente a *Aspergillus versicolor* MG725821 para evaluar su resistencia antifúngica. Las muestras (recubrimientos sol-gel con y sin nanopartículas) se colocaron en placas de Petri con 10 mL de Agar Mínimo Mineral (MMA). Se utilizaron también ladrillos control sin recubrimientos. Cada ladrillo se inoculó con 50 μl de solución de esporas (10^5 esporas / mL). Las placas de Petri se incubaron a 28°C durante 30 días. El crecimiento fúngico observado en los ladrillos se informó como el porcentaje (%) del área cubierta y se clasificó como 0 (ninguno 0%), 1 (crecimiento en trazas < 10%), 2 (crecimiento ligero 10-30%), 3 (crecimiento moderado 30-60%) y 4 (crecimiento intenso 60-100%) [3]. Al final de la prueba, los ladrillos se observaron mediante (SEM).

Resultados y Discusión

Las nanopartículas sintetizadas (AgNps) mostraron en el espectro UV-vis un pico de absorción máximo entre 400-410 nm correspondiente a la banda plasmónica superficial de plata. Las micrografías TEM mostraron que AgNps tuvieron forma cuasiesféricas con un tamaño promedio de 15,2 nm y la mayor frecuencia de partículas estuvo entre 10-20 nm. En el difractograma de AgNps se observó un número de reflexiones de Bragg con valores en 2θ de 38.03 °, 46.13 °, 64.47 ° y 77.42 ° correspondientes a los planos reticulares (111), (200), (220) y (311) que se indexan para la estructura cúbica centrada en cara de la plata. De forma general, los ladrillos recubiertos adsorbieron agua en el orden de los 0.06 g/cm² mientras que los ladrillos sin recubrimiento lo hicieron a 0.18 g/cm². Recubrimientos formulados con MTMO 0.005 mL/mL y MTMO 0.005 mL/mL+AgNps fueron hidrofóbicos con un valor de AC de 107.568° y 115.081°, respectivamente. La TS de todos los recubrimientos con MTMO fue, aproximadamente, de 61.3 dyn/cm. El espectro EDS de la superficie del ladrillo sin recubrimiento muestra elementos como Si, O, Fe, Al y Mg que forman parte de su composición. En el espectro EDS de MTMO 0.01 mL/mL se observa a los 2.30 keV aproximadamente, un pico de S correspondiente al grupo Mercapto, confirmando la presencia de MTMO. Por su parte, el espectro de MTMO 0.01 mL/mL + AgNps muestra un pico de Ag a los 3 keV, con lo que se confirmó la presencia de este elemento en el recubrimiento. El crecimiento de *A. versicolor* sobre el ladrillo sin recubrimiento se clasifica con 4. En este control se observó un micelio aéreo con conidióforos y abundantes conidios libres o asociados a estos. En MTMO 0.005 mL/mL, MTMO 0.01 mL/mL y MTMO 0.01 mL/mL+AgNps el crecimiento se clasifica con 3, donde también se observan estructuras asexuales, pero en menor medida que en el control. El crecimiento de *A. versicolor* sobre MTMO 0.005 mL/mL+AgNps es 2. En este recubrimiento hubo una inhibición parcial de la germinación de esporas, con lo que se desarrolla el micelio vegetativo o reproductivo, pero en menor medida.

Conclusiones

Fue posible la síntesis de AgNps mediante el método empleado y con éstas funcionalizar con actividad antifúngica un recubrimiento sol-gel. Por otro lado, en una siguiente etapa se buscará aumentar la actividad antifúngica del recubrimiento incorporando algunas modificaciones al proceso de obtención.

Referencias

- [1] N. Bellotti, R. Romagnoli, C. Quintero, C. Domínguez-Wong, F. Ruiz, C. Deyá, Nanoparticles as antifungal additives for indoor water borne paints, Prog. Org. Coatings. 86 (2015) 33–40. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.03.006.
- [2] K. Koch, W. Barthlott, Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: An inspiration for biomimetic materials, Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 367 (2009) 1487–1509. doi:10.1098/rsta.2009.0022.
- [3] ASTM D5590-00 2010 Standard Test Method for Determining the Resistance of Paint films and Related Coatings to Fungal Defacement by Accelerated Four-Week Agar Plate Assay (West Conshohocken, PA: ASTM International), 2010.

NANO-ARCILLAS MODIFICADAS CON ACEITES ESCENCIALES PARA EL USO EN LA FORMULACION DE PINTURAS ANTIMICROBIANAS

Mariela Fernández ^(a,c), Erasmó Gámez-Espinosa^{(b)*}, Leyanet Barberia-Roque^(b) Cecilia Deyá^(b,c), y Natalia Bellotti ^(b,c)

- (a) Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica - CETMIC (CONICET-CICPBA), Camino Centenario y 506, B1897ZCA, La Plata, Argentina
(b) Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas - CIDEPINT (CIC-CONICET-UNLP), Av. 52 e/ 121 y 122, B1900AYB, La Plata, Argentina
(c) Universidad Nacional de La Plata, Av. 7 N° 776, B1900 La Plata, Argentina
[*n.bellotti@cidepint.gov.ar](mailto:n.bellotti@cidepint.gov.ar)

Introducción

Bacteria, hongos, líquenes y algas deterioran las pinturas presentes en superficies de edificaciones [1]. Este biodeterioro causa pérdidas económicas y puede afectar la salud de las personas expuestas. Las pinturas antimicrobianas controlan este deterioro ya que contienen biocidas que previenen el crecimiento microbiano [1]. Se hace necesaria la obtención de biocidas amigables con el medio ambiente y de bajo costo, así como un material eficiente para su liberación controlada. Los aceites esenciales pueden tener actividad antimicrobiana debido a los compuestos químicos en su composición entre los que se destacan los monoterpénicos. Por su parte, las arcillas se presentan como un material promisorio para retener los aceites esenciales que pueden introducirse entre las láminas o en los espacios basales.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la actividad antifúngica de aceites esenciales de: árbol de té (AT), romero (AR) y pino (AP) para la síntesis de nano-arcillas bioactivas para su empleo en la formulación de pinturas antimicrobianas.

Materiales y Métodos

Los aceites esenciales seleccionados fueron: el aceite de pino obtenido a partir de la resina de diversas especies de coníferas. Es utilizado en la industria de las pinturas como enmascarador de olor, así como en desinfectantes [2]. Está compuesto mayoritariamente por terpenos cíclicos como el α -pineno. El aceite de árbol de té obtenido a partir de las hojas y ramas de *Melaleuca alternifolia*, es reconocido por su alto contenido de terpinen-4-ol. En último lugar el aceite de romero obtenido comúnmente de *Rosmarinus officinalis* cuyos componentes mayoritarios son el α -pineno y 1,8-cineol. Para evaluar la actividad antifúngica de los extractos vegetales se realizó el ensayo de inhibición del crecimiento fúngico en placa frente a las cepas: *Chaetomium globosum* (KU936228) y *Alternaria alternata* (KU936229) aisladas, en un trabajo previo, de películas de pintura biodeterioradas [3]. La concentración de esporas (10^5 esporas/mL) en los inóculos se ajustaron mediante una cámara de Neubauer. Se prepararon placas con 15 mL de medio de cultivo para hongos [3] con tres concentraciones (2,5, 5,0 y 10,0 mg/mL) de cada aceite estudiado. Las placas fueron incubadas a 25°C por una semana. Luego se midió el crecimiento fúngico, como el diámetro promedio de la colonia. Con los resultados obtenidos se calculó el porcentaje de inhibición. El aceite esencial con mayor actividad antifúngica se utilizó para la síntesis del nano-híbrido. Para dicha síntesis, se utilizó una arcilla del tipo montmorillonita (Mt) de Río Negro (Argentina) modificada con lecitina de soja (L) en etanol / agua (2:1), a pH 2,3 en una proporción de 1/0,33 (Mt/L) [4]. El aceite seleccionado fue incorporado en la síntesis mediante suspensiones 1/1 agua

destilada/etanol en concentraciones de 2,5, 5,0 %p/v obteniéndose los siguientes productos: Mt/P2,5, Mt/P5, Mt/LP2,5 y Mt/LP5. Finalmente, los productos obtenidos fueron separados por centrifugación y secados al vacío. Las nano-arcillas bioactivas se caracterizaron por pruebas fisicoquímicas (difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y espectro infrarrojo) y microbiológicas (difusión en agar).

Resultados y Discusión

A partir de las mediciones efectuadas de los diámetros de crecimiento de cada hongo frente a los agentes evaluados se determinaron los % de inhibición (%I) con respecto a cada concentración (2,5, 5,0 y 10,0 mg/mL). En general, los resultados muestran una mayor actividad por parte de los aceites estudiados en forma creciente frente a ambas cepas. Éste efecto se ve incrementado en relación a *C. globosum*. En tal sentido el aceite de pino logró inhibir completamente (100%I) el crecimiento de ambas cepas con la menor concentración ensayada (2,5mg/mL) por tal motivo fue seleccionado para ser integrado en la nano-arcilla.

La caracterización físico-química de las nano-arcillas obtenidas mostró a través del análisis de difracción de rayos x el efectivo intercambio con la L en el espacio interlamilar de Mt, y a partir de esto una mayor incorporación de AP al producto obteniéndose valores de espaciado de 1,71 nm para la muestra Mt/LP5, con respecto a Mt/L que fue de 1,40 nm. El espectro infrarrojo (FTIR) confirmó la presencia de los picos característicos de: O-H y Si-O con la aparición de los picos correspondientes con N-C y C=O en las arcillas modificadas con la lecitina. Además, el ensayo de difusión constató que las nano-arcillas modificadas con L y AP resultaron más activas frente a ambos hongos comparadas con aquellas que no contenían L.

Conclusiones

Fue posible evaluar la actividad antifúngica de tres aceites esenciales frente a cepas de interés (*C. globosum* y *A. alternata*). En tal sentido, el aceite de pino mostró tener una mayor actividad antifúngica por inhibir totalmente el crecimiento de ambos hongos con la menor concentración ensayada en relación al resto.

La montmorillonita modificada con lecitina de soja y aceite de pino mostraron ser más activas frente a las especies fúngicas. En una siguiente etapa, se procederá a formular y elaborar pinturas que integren las nano-arcillas correspondientes.

Referencias

- [1] Gaylarde C.C., Morton L.H.G., Loh K., Shirakawa M.A. (2011), "Biodeterioration of external architectural paint films. A review". International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 65, pp. 1189-1198.
- [2] Abi-Ayad M., Abi-Ayad F. Z., Lazzouni H. A., Rebiahi S. A., Ziani-Cherif C., Bessiere (2011) "Chemical composition and antifungal activity of Aleppo pine essential oil". Journal of Medicinal Plants Research, Vol. 5, pp. 5433-5436.
- [3] Bellotti N., Salvatore L., Deyá C., Del Panno M.T., del Amo B., Romagnoli R. (2013), "The application of bioactive compounds from the food industry to control mould growth in indoor waterborne coatings". Colloids and Surface B: Biointerfaces, Vol.104, pp.140-144.
- [4] Nagy K., Bíró G., Berkesi O., Benczédi D., Ouali L., Dékány I. (2013), "Intercalation of lecithins for preparation of layered nanohybrid materials and adsorption of limonene". Applied Clay Science, Vol. 72, pp.155-162.

LIPOSOMAS HIBRIDOS: UNA NANOALTERNATIVA CONTRA LA RESISTENCIA DE LAS BACTERIAS

Pablo E. Antezana^{1*}, Sofia Municoy¹ y Martín F. Desimone¹

¹IQUIMEFA-CONICET, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires. *E-mail: pablo.e.antezana@gmail.com

Introducción

En la actualidad, el aumento de las bacterias resistentes a los diferentes antibióticos tradicionales es una preocupación de la salud a nivel mundial. En este contexto, los Péptidos Antimicrobianos (AMPs) se convierten en una alternativa interesante frente a este problema (1). La gran mayoría de los AMPs interactúan electrostáticamente con los fosfolípidos de la membrana de la célula microbiana lo que provoca la perturbación de la misma y finalmente la muerte celular. Por esta razón, la probabilidad de que las bacterias generen resistencia ante este mecanismo de acción es menor (2). Sin embargo, el uso de los AMPs como fármacos presenta numerosos desafíos e impedimentos, entre ellos, la baja solubilidad, la pérdida de su estructura terciaria y la baja biodisponibilidad (3, 4).

Entre los AMPs más conocidos se encuentra la gramicidina (GRA) constituida por dos pentapéptidos unidos entre sí que forman un anillo (*cyclo(-Val-Orn-Leu-D-Phe-Pro-)*₂). La gramicidina es sintetizada por la bacteria *Bacillus brevis* y presenta actividad antimicrobiana frente a las bacterias Gram positivas (5). Es una molécula insoluble en agua (tiende a formar suspensiones coloidales), pero soluble en metanol, etanol, isopropanol, etilenglicol, acetona y formamida, lo cual es una desventaja a la hora de ser utilizada en sistemas biológicos.

Por otro lado, las vesículas lipídicas (liposomas) han sido extensamente estudiadas como vehículos antimicrobianos debido a su capacidad única para transportar tanto sustancias lipofílicas como hidrofílicas, permitiendo que una amplia gama de compuestos pueda ser encapsulada. Mientras las moléculas hidrófilas pueden atraparse en el centro acuoso, las moléculas hidrófobas, tal como la gramicidina, se insertan en la bicapa de la membrana (6). Es por esto que el uso de los liposomas es una interesante alternativa para aumentar la biodisponibilidad y la solubilidad del péptido, mejorando así su utilización.

Con el objetivo entonces de obtener un sistema antimicrobiano con mayor compatibilidad biológica y evitar la generación de bacterias resistentes, en este trabajo, se incorporó la gramicidina en la membrana lipídica de los liposomas (L-GRA) y se estudió su efecto bactericida sobre el crecimiento de bacterias Gram positivas (*Staphylococcus aureus*).

Métodos

Para la síntesis de los liposomas antimicrobianos, se utilizó una solución de DPPC, DMPC, gramicidina y colesterol (7:2:2:1) en cloroformo. Se dejó evaporar bajo una corriente de N₂, formando un film lipídico (7), el cual se resuspendió en 1 ml de H₂O. La suspensión de vesículas multilaminares resultante se extruyó consecutivamente a

50 °C a través de filtros de membranas de policarbonato con un tamaño de poro de 800 nm y 400 nm, con el objetivo de obtener liposomas monodispersos unilaminares.

La presencia del péptido en los liposomas se determinó a través de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), mientras que la concentración de GRA y fosfolípidos se cuantificó por fluorescencia utilizando el kit ATTO-TAG CBQCA (Invitrogen) y a partir del método colorimétrico de Stewart, respectivamente.

Luego, se evaluó la actividad de L-GRA frente a la bacteria Gram positiva (*Staphylococcus aureus*) en medio líquido Luria Bertani (LB). Para ello, se colocaron concentraciones decrecientes de L-GRA en medio LB, se inocularon con la bacteria y se incubaron durante 24 hs a 37 °C. Posteriormente, se observó la turbidez de las respectivas muestras determinando la concentración inhibidora mínima (CIM) y se sembraron en medio sólido para obtener la concentración mínima bactericida (CMB). Además, se cuantificó la actividad antimicrobiana a través del método de diluciones sucesivas. El mismo procedimiento se utilizó para estudiar la CIM y CMB a los 7 días.

Resultados

En primer lugar, se verificó la presencia del péptido en los liposomas comparando los espectros de FTIR correspondientes a los liposomas sin GRA, GRA y L-GRA. Habiendo demostrado la incorporación del péptido en las vesículas lipídicas y cuantificando la cantidad de gramicidina atrapada, se estableció una relación GRA/liposomas de aproximadamente igual a 4×10^5 moléculas de péptido por liposoma.

Por otro lado, se obtuvo una CIM de 0,12 mg/ml y una CMB de 0,24 mg/ml de L-GRA para las 24 horas, observando la misma actividad bactericida luego de 7 días.

Conclusión

La incorporación de la gramicidina a la membrana del liposoma permitió la vehiculización de este péptido en medios acuosos y de esta manera aumentar su biodisponibilidad y posiblemente mejorar la biocompatibilidad. Por otra parte, el sistema liposoma-gramicidina presentó una actividad antimicrobiana prolongada en el tiempo frente a la bacteria Gram positiva.

En base a lo observado, se puede concluir que el sistema liposoma-péptido resulta ser una opción prometedora en el campo de la biomedicina como alternativa frente a la utilización de los antibióticos tradicionales.

Referencias

- 1-Shea, K. M. (2003). Antibiotic resistance: What is the impact of agricultural uses of antibiotics on children's health?. *Pediatrics*, 112(Supplement 1), 253-258.
- 2-Mangoni, M. L., McDermott, A. M., & Zasloff, M. (2016). Antimicrobial peptides and wound healing: biological and therapeutic considerations. *Experimental dermatology*, 25(3), 167-173.
- 3-Muheem, A., Shakeel, F., Jahangir, M. A., Anwar, M., Mallick, N., Jain, G. K., ... & Ahmad, F. J. (2016). A review on the strategies for oral delivery of proteins and peptides and their clinical perspectives. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 24(4), 413-428.
- 4- Bahar, A. A., & Ren, D. (2013). Antimicrobial peptides. *Pharmaceuticals*, 6(12), 1543-1575.



5- Liou, J. W., Hung, Y. J., Yang, C. H., & Chen, Y. C. (2015). The antimicrobial activity of gramicidin A is associated with hydroxyl radical formation. *PloSone*, 10(1), e0117065.

6- Sercombe, L., Veerati, T., Moheimani, F., Wu, S. Y., Sood, A. K., & Hua, S. (2015). Advances and challenges of liposome assisted drug delivery. *Frontiers in pharmacology*, 6, 286.

7- Municoy, S., & Bellino, M. G. (2017). A liposome-actuated enzyme system and its capability as a self-biomaterialized silica nanoreactor. *RSC Advances*, 7(1), 67-70.

Sección del congreso a presentar: **Nanoquímica y Nanotecnología**

**NANOFERULICO: DESDE UN SUBPRODUCTO DE LA INDUSTRIA CERVECERA
HACIA LA REGENERACIÓN DE LA PIEL.**

P. Bucci¹; V. Santos¹; J. Montanari²; N. Zaritzky ^{1,3}

- 1- Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de los Alimentos – Universidad Nacional de la Plata – Facultad de Ciencias Exactas (CIC, CONICET, UNLP), La Plata.
- 2- Universidad Nacional de Quilmes GBeyB (IMBICE, CCT-La Plata, CONICET), Departamento de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Quilmes, Bernal.
- 3- Facultad de Ingeniería, Univ. Nacional de la Plata
buccipaula@hotmail.com

Resumen:

A partir de un subproducto de la industria cervecera (bagazo de cerveza, BSG), generado a gran escala, se realizó la extracción de un compuesto antioxidante, ácido ferúlico (AF), a partir del cual se realizó una formulación liposomal ultradeformable, con un tamaño promedio de liposomas alrededor de los 180 nm (Nanoferúlico, NF) para ser utilizada en delivery tópico. Se caracterizó biofísica y bioquímicamente al sistema transportador, encontrándose baja toxicidad *in vitro*. NF demostró ser efectivo para el transporte del AF a la epidermis viable de humanos a partir de la utilización del Modelo de Penetración de Saarbrücken (MPS) en condiciones no oclusivas. Además, la formulación estimuló el crecimiento celular de queratinocitos en ensayos de herida.

Introducción

El BSG es el subproducto más abundante y un material lignocelulósico, donde el AF funciona como agente de entrecruzamiento entre la lignina, (polímero polifenólico) y la hemicelulosa. Además, se puede encontrar esterificado en el residuo arabinosa presente en este compuesto (Mendis y Simsek, 2014). Debido a que este subproducto se genera a gran escala provocando importantes problemas ambientales a causa de su rápida descomposición, se decidió extraer del mismo uno de los antioxidantes más abundantes que presenta, como lo es el AF.

El AF se puede utilizar para el tratamiento de la piel, para combatir su fotoenvejecimiento, eliminar manchas causadas por el sol, y actuar como filtro solar natural, debido a que posee una fuerte absorción en las longitudes de onda UV dañinas. Para el acceso de activo a la epidermis viable, los liposomas ultradeformables son el único tipo de transportador de su especie capaz de sortear el estrato córneo. Por ende, se planeó y optimizó la inclusión de este tipo de transportadores, con el objetivo de utilizarlo como delivery tópico debido a la capacidad de éstos para penetrar a través del estrato córneo (Cevc y Blume, 1992), barrera impermeable de la piel que hace que otros tipos de liposomas solo puedan actuar como un depósito desde el exterior.

Materiales y métodos:

Obtención de AF y carga en liposomas: A partir de BSG previamente secado en estufa a 60°C se realizó una extracción del AF. Brevemente se realizó en primer lugar un tratamiento con tolueno-etanol con el fin de eliminar los materiales cerosos. Luego se llevó a cabo un pretratamiento con ácido sulfúrico (72% p/p) seguido de un tratamiento básico fuerte (NaOH) (Mussatto et al, 2007). El extracto líquido, previamente cuantificado mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC) utilizando un detector UV (a 276 nm) y una columna C18 (3,9 mm x 300 mm), se utilizó para resuspender una película lipídica de fosfatidilcolina de soja y colato de sodio obteniéndose formulaciones liposomales ultradeformables que luego se redujeron en tamaño y lamellaridad por sonicación. Estas fueron caracterizadas por tamaño de partícula (método de dispersión de luz) y potencial Z en un equipo Horiba SZ-100 (Horiba, Japón).

Penetración en piel: Se utilizó el MPS en condición no oclusiva sobre explantos de piel humana obtenidos como descartes de cirugía estética (Bucci et al, 2017) para determinar transporte a la epidermis viable del AF formulado en el sistema liposomal ultradeformable. El antioxidante se cuantificó por espectrometría de fluorescencia en un equipo Cytation 5 (BioTek Winooski, Vt, U.S.A) (ex. 250 nm, em 438 nm) en función de su profundidad tras recuperar 20 capas de estrato córneo por la técnica de *tape stripping*, y luego la epidermis viable. También se analizó cualitativamente su penetración por microscopía confocal de fluorescencia en cortes transversales de 10 µm de espesor.

Citotoxicidad: Se expusieron cultivos de líneas celulares HaCaT (derivada de queratinocitos humanos) a diferentes concentraciones del antioxidante libre y de NF y se determinó viabilidad por el método de MTT a 24 hs.

Estímulo de reepitelización: Se realizaron heridas lineales con una punta plástica en cultivos de HaCaT a un 80% de confluencia, se incubó con NF como así también con el antioxidante libre y se determinó el crecimiento de células desde los márgenes de la herida tras 48 hs.

Resultados:

Obtención y cuantificación del AF y caracterización del NF: El extracto antioxidante obtenido del BSG presentó un rendimiento de 21,85 mg AF/100 gr BSG en base seca. Los liposomas obtenidos presentaron una concentración de 56 µM y tuvieron 180 nm de diámetro promedio, con una desviación estándar de 15,7 y un índice de polidispersión de 2,13. El potencial Zeta fue de 12,5 mV.

Penetración en piel: Los resultados del proceso de *tape stripping* revelaron una excelente penetración del extracto administrado en forma de NF, a lo largo del estrato córneo y la epidermis. Las micrografías confocales fueron concordantes con los perfiles de penetración, detectándose la fluorescencia del AF distribuida a lo largo de la epidermis en los cortes de los explantos de piel.

Citotoxicidad: No se observó toxicidad para ninguna de las muestras ensayadas (AF y Nanoferulico) en diferentes concentraciones. La matriz liposomal libre había resultado atóxica a la concentración de trabajo previamente (Bucci et al, 2017).

Estímulo de reepitelización: En presencia de Nanoferulico las células crecieron cubriendo casi toda la placa. El tratamiento con AF libre presentó crecimiento más lento



Conclusión:

Se logró desarrollar una formulación de liposomas ultradeformables conteniendo AF, un producto de alto valor agregado proveniente del BSG. La formulación obtenida mostró utilidad para su transporte a capas profundas de la piel, y estimuló la regeneración de cultivos celulares dañados. Estos resultados develan la potencialidad de NF (Nanoferulico) como activo cosmeceútico.

Referencias:

- Bucci, P., Prieto, M.J., Milla, L., Calienni, N., Martinez, L., Rivarola, V., Alonso, S., Montanari, J., 2017. Skin penetration and UV-damage prevention by nanoberries. *Cosmetic Dermatology*, DOI: 10.1111/jocd.12436.
- Cevc, G., Blume, G., 1992. Lipid vesicles penetrate into intact skin to the transdermal osmotic gradients and hydration force. *Biochim. Biophys. Acta-1104*, pp 226-232
- Mendis, M., and Simsek, S., 2014. Arabinoxylans and Human Health. *Food Hydrocolloids*, 42, 239-243. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.07.022>
- Mussatto, S.I., Dragone, G., Roberto, I.C., 2007. Ferulic and p-coumaric acids extraction by alkaline hydrolysis of brewer's spent grain. *Industrial Crops and Products*, 25: 231–237.

DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DENDRÍMEROS DE NÚCLEO 1,3,5-TRIAZINA

Darián Vázquez^a, María I. Mangione^a, Rolando A. Spanevello^a, Victoria V. Cappellari^b,
Gabriela Marzari^b, Fernando Fungo^b

^aInstituto de Química Rosario, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas,
Universidad Nacional de Rosario – CONICET. Suipacha 531, (S2002RLK) Rosario,
Argentina. e-mail: mangione@iquir-conicet.gov.ar

^bDepartamento de Química, Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y
Materiales Avanzados, UNRC-CONICET, Agencia Postal 3 (X5804BYA), Río Cuarto,
Argentina.

INTRODUCCIÓN:

Los materiales moleculares orgánicos conjugados han recibido gran atención en las últimas décadas en aplicaciones optoelectrónicas tales como diodos emisores de luz orgánicos moleculares y poliméricos (OLED y PLED), transistores de película delgada (TFT), celdas fotovoltaicas (OPV), y sensores químicos/biológicos, gracias a la versatilidad en el diseño molecular que permite la química orgánica.¹ Existe una creciente demanda de nuevos materiales orgánicos con estructuras y propiedades electroquímicas y fotoquímicas bien definidas. Los materiales dendríticos o dendrímeros poseen una arquitectura macromolecular multidimensional (2D, 3D) que le otorga ventajas únicas, por ejemplo permiten diseñar materiales de alto peso molecular monodispersos, con buena solubilidad y elevada densidad de grupos funcionales. Los dendrímeros son excepcionales bloques de construcción que pueden ser diseñados a medida para una amplia variedad de aplicaciones optoelectrónicas (Figura 1).²

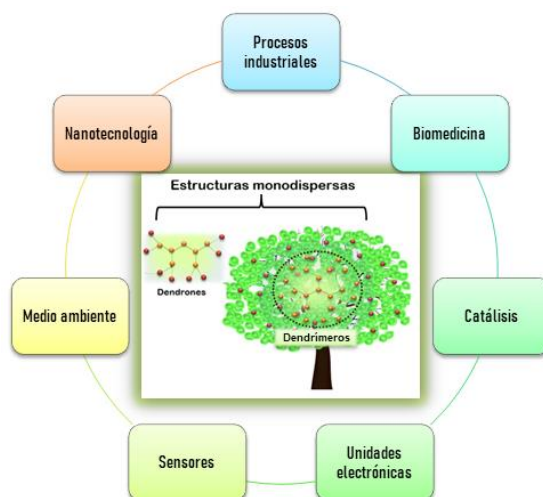


Figura 1: Aplicaciones de los dendrímeros.

El sistema 2,4,6-trifenil-s-1,3,5-triazina (TRZ), es un compuesto ampliamente conocido con un esqueleto carbonado rígido, simétrico y deficiente en electrones.³ La utilización de TRZ en el diseño de sistemas moleculares y poliméricos conjugados mejora las capacidades de inyección y de transporte de electrones y aumenta la resistencia al calor del material.⁴ Sin embargo, su utilización en dispositivos de uso masivo ha sido limitada.

Con el objetivo de modular las propiedades electro-ópticas de nuevos materiales por manipulación de la estructura carbonada, se diseñaron estructuras derivadas del anillo TRZ triplemente funcionalizadas por sistemas donores de electrones⁵, como trifenilamina (TFA) y carbazol (CBZ) utilizando distintos conectores entre núcleo y dendrones (Figura 2).

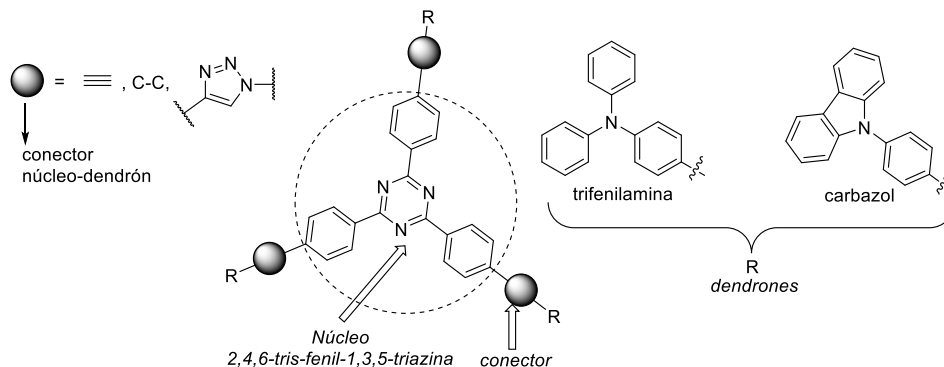
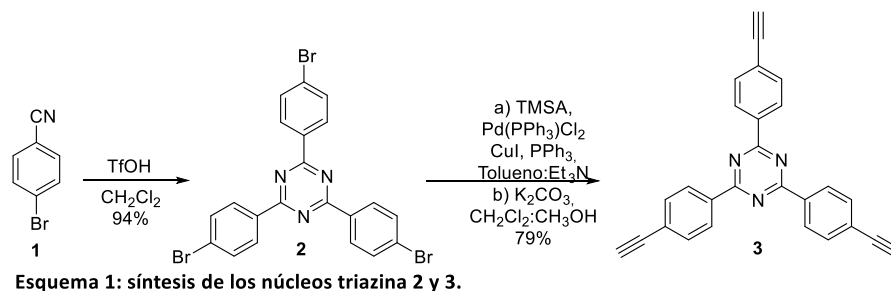


Figura 2: Dendrímeros ambipolares objetivo.

RESULTADOS:

Los dendrímeros se sintetizaron a través de un método convergente.⁶ El núcleo TRZ se obtuvo desde *p*-bromobenzonitrilo **1** por medio de un proceso de ciclotrimerización en medio de TfOH generándose con buenos rendimientos el 2,4,6-*tris*(4-bromofenil)-1,3,5-triazina **2**.⁷ Este núcleo se derivatizó a su alquino terminal **3** por medio de una reacción de Sonogashira con TMSA y posterior hidrólisis del grupo TMS.⁸



Esquema 1: síntesis de los núcleos triazina **2** y **3**.

Los dendrones fueron preparados desde TFA comercial: por SEA se obtuvo el derivado **4**, por diazotación, la azida **5** y desde la bromo-TFA, el pinacol boronato **6**. Los dendrones carbazólicos se obtuvieron por reacción tipo Ullmann de acoplamiento C-N entre CBZ comercial y los 4-iodofenil derivados correspondientes para obtener la funcionalidad terminal deseada. Las síntesis de estos dendrones ya fueron previamente optimizadas en nuestro laboratorio (Figura 3).^{8a-c}

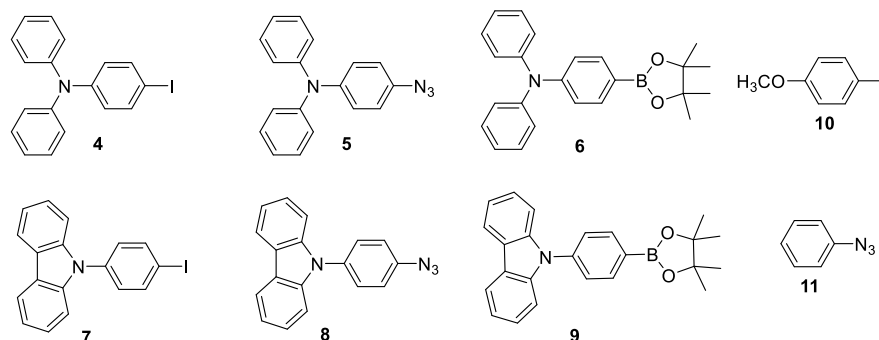


Figura 3: dendrones para acoplamiento de Sonogashira (**4**, **7**, **10**), click (**5**, **8**, **11**) y de Suzuki (**6**, **8**).

Para unir los núcleos **2** y **3** a los dendrones se emplearon tres tipos de reacciones:

- ✓ Acoplamiento C-C tipo Sonogashira para acoplar **3** con **4**, **7** y **10**;⁹
- ✓ Acoplamiento C-C tipo Suzuki para acoplar **2** con **6** y **9**;¹⁰
- ✓ Reacción de cicloadición 1,3-dipolar azida-alquino catalizada por cobre (I) (CuAAC) para unir **3** con **5**, **8** y **11**.^{8b,11}

Mediante protocolos de síntesis optimizados en nuestro laboratorio⁸, lograron obtenerse 8 dendrímeros derivados de TRZ con rendimientos moderados (Figura 4). Estos compuestos fueron aislados, purificados y caracterizados estructuralmente, respondiendo las señales espectroscópicas encontradas en cada caso con las estructuras propuestas.

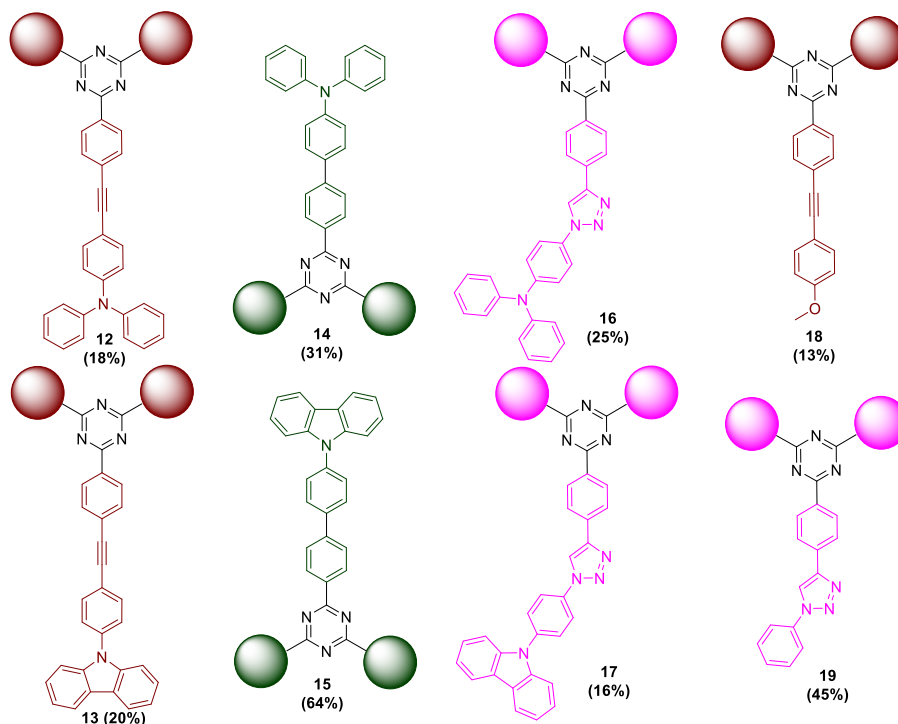


Figura 4: Dendrímeros electroactivos sintetizados (los colores diferencian el tipo de conector).

Las características fotofísicas básicas de estos dendrímeros fueron evaluadas por espectroscopia de absorción-emisión de luz en solución de diclorometano y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla I. Respecto del sistema TRZ, se observa que el máximo de absorción de todos los nuevos sistemas se mueven a menor energía, lo cual indica una mayor extensión de la conjugación en los sistemas. Además se observa que los nuevos dendrímeros son fluorescentes con respecto al sistema TRZ.

Dendrímero	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)
TRZ	270	465
18	356	508
19	318	516
12	407	527
16	339	524
14	389	524
13	355	500
17	336	515
15	341	498

Tabla I: Propiedades fotofísicas de absorción y emisión de los dendrímeros en CH₂Cl₂.

Por otra parte, comparando los dendrímeros que solo difieren en el sustituyente donador de electrones, por ejemplo **12** y **13** (Figura 4), se observan que los máximos de absorción y emisión de las estructuras que poseen TFA y CBZ están desplazados al rojo. Este comportamiento indicaría que por medio de la correcta selección de grupos sustituyentes es posible modular las características ópticas del anillo TRZ.

CONCLUSIONES:

En el presente trabajo se diseñaron y sintetizaron de manera convergente una familia de dendrímeros de núcleo TRZ con dendrones electroactivos estructuralmente relacionados. Los estudios fotofísicos preliminares demuestran que mediante la modificación de los sustituyentes se modulan las propiedades ópticas del sistema TRZ para su posible aplicación como materiales optoelectrónicos.

REFERENCIAS:

- 1- a) J. R. Reynolds *et al. Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3805-3817. b) J. L. Hua, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel *et al J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5722-5730. c) F. Würthner *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10512-10515.
- 2- E. W. Meijer *et al. Science* **2006**, *313*, 929-930.
- 3- a) J. V. Grazulevicius *et al Synth. Met.* **2014**, *195*, 266-275. b) J. V. Grazulevicius *et al J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1208-1217.
- 4- a) T. Yasuda T, T. Kato *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13437-13444. b) K-T, Wong, A. J. Bard *et al J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10944-10952.
- 5- a) P. Gamez *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 29-42. b) S. Shao, J. Ding, L. Wang *et al J. Mater. Chem. C.* **2015**, *3*, 861-869. c) J. F. Morin *et al Rapid Commun.* **2005**, *26*, 761-778.
- 6- C. J. Hawker, J. M. Fréchet *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638-7647.
- 7- S. Hayami, K. Inoue *Chem. Letters* **1999**, 545-546.
- 8- a) M. I. Mangione, F. Fungo *et al Electrochim. Acta* **2018**, *263*, 585-595. b) M. I. Mangione, R. A. Spanevello *et al RSC Adv.* **2017**, *7*, 47681-47688. c) R. A. Spanevello, F. Fungo *et al Electrochim. Acta* **2016**, *207*, 143-151. d) M. I. Mangione *et al Tet. Letters* **2015**, *56*, 465-467. e) R. A. Spanevello, F. Fungo *et al Macromol.* **2013**, *46*, 4754-4763.
- 9- R. Chinchilla, C. Nájera *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922.
- 10- S. Kotha *et al Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633-9695.
- 11- J.-F. Lutz *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1018-1025.

OBTENCIÓN DE NANOCATALIZADORES DE PLATINO FACETADOS MEDIANTE ONDAS CUADRADAS DE POTENCIAL REPETITIVAS

Silvina Ramos^{1,2}, Gustavo Andreasen^{3,4}, Alicia Ares^{1,2}, Walter E. Triaca⁴

¹ Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Félix de Azara 1552, CP 3300, Posadas, Misiones, Argentina.

² Programa de Materiales y Fisicoquímica (ProMyF), Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales (FCEQyN)-UNaM, Félix de Azara 1552, CP 3300, Posadas, Misiones, Argentina.

³ Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), Calle 526 e/ 10 y 11, CP 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

⁴ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, Diagonal 113 y 64, CP 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.
silvinaramos@fceqyn.unam.edu.ar

INTRODUCCIÓN

El interés en el desarrollo de dispositivos eficientes y limpios para la conversión de energía, tales como las celdas de combustible (CC), ha dado origen a estudios intensivos sobre la electrocatálisis de las reacciones electrónicas involucradas en CC, principalmente la reacción catódica de electroreducción de oxígeno (RRO). Esta reacción representa una de las principales limitaciones en CC de hidrógeno/oxígeno (H_2/O_2) debido a su cinética lenta. Para aplicaciones en CC interesa desarrollar nanopartículas con características específicas que permitan lograr un aumento del área superficial disponible para las reacciones involucradas en los procesos electroquímicos de conversión de energía. En tal sentido y para usos en CC de H_2/O_2 de membrana intercambiadora de protones (PEM), el Pt es un efectivo electrocatalizador ya que favorece las reacciones electrónicas que ocurren en estos dispositivos electroquímicos. Para asegurar su máxima utilización se lo dispersa como nanopartículas sobre soportes carbonosos. Es importante considerar la morfología y orientación cristalográfica del metal disperso para comprender el efecto de la estructura superficial de los electrocatalizadores sobre la cinética de las reacciones electrocatalíticas. Por tal motivo, el diseño y desarrollo de electrocatalizadores de Pt eficientes ha sido priorizado en los últimos años [1]. Se conoce que la RRO en medio ácido depende fuertemente de la morfología superficial de Pt en un amplio rango de sobrepotenciales, siendo favorecida sobre nanopartículas de Pt facetadas, con orientación cristalográfica preferencial (ocp) tipo-(111) [2]. En este trabajo se presenta la preparación y caracterización de electrocatalizadores de Pt facetados, soportados sobre carbón de alta área superficial, con morfología bien caracterizada y definida para aplicaciones en CC PEM de H_2/O_2 .

METODOLOGÍA

La técnica de preparación involucra la aplicación de una onda cuadrada de potencial repetitiva (OCPR) simétrica a frecuencia constante sobre sustratos carbonosos inmersos en ácido cloroplátnico a 25 °C. Se trabajó manteniendo los límites de potencial superior e inferior fijos, a 1,2 V y -0,2 V respectivamente. Se determinó el tamaño, la distribución, la cantidad de Pt electrodepositado, la morfología y la ocp de los electrocatalizadores de Pt obtenidos. El grado de desarrollo de facetado de los electrocatalizadores con ocp se siguió a través de los cambios en la altura relativa de los picos de corriente de los átomos de hidrógeno débil y fuertemente adsorbidos, en la región de electrosorción de hidrógeno [2, 3]. La morfología de las nanopartículas de Pt fue examinada mediante SEM y TEM y las características de la estructura cristalina por XRD. Por voltamperometría cíclica se determinó el área superficial

electroquímicamente activa de los electrodepositos de Pt, a través de la carga de electroreducción de hidrógeno de los voltamperogramas realizados en ácido sulfúrico 0,5 M a una velocidad de barrido de 0,1 V/s. La carga neta para el proceso de electrodeposición de Pt se determinó utilizando un coulombímetro electrónico y la cantidad de Pt electrodepositado fue medida por un método espectrofotométrico [4].

RESULTADOS

Los estudios de caracterización mediante SEM, TEM, XRD y voltamperometría cíclica, revelaron la presencia de nanopartículas de Pt altamente facetadas con ocp tipo-(111). Las nanopartículas de Pt se asemejan a poliedros con predominio de caras triangulares y ángulos agudos, lo que resulta consistente con el desarrollo de cristalitas de Pt con ocp tipo-(111). Los picos de difracción para los planos (111) y (200) se encuentran localizados a ángulos 2θ de aproximadamente 40 y 46 grados, respectivamente, con una relación de intensidad del pico (111) al pico (200) de acuerdo con los datos de difracción del polvo de Pt policristalino estándar. Los difractogramas de rayos X para polvo de cristalitas de Pt altamente facetadas indican la presencia prácticamente de un solo pico de difracción (111) de fuerte intensidad, lo cual se asocia el desarrollo de la ocp con el plano (111) paralelo a la superficie de las cristalitas de Pt. Los voltamperogramas en la región de electroreducción de hidrógeno muestran, al compararlo con Pt policristalino [2], un incremento relativo en la contribución de los picos de corriente referido a los átomos de hidrógeno débilmente adsorbidos, aproximando la respuesta voltamperométrica a la de una superficie escalonada de monocristal de Pt con terrazas estrechas (111) [3, 5, 6]. La carga relativa a los electrodepositos de Pt sobre los sustratos de carbón se calculó mediante integración de la región de electroreducción de los correspondientes voltamperogramas y teniendo en cuenta la carga específica para una monocapa de hidrógeno adsorbido sobre Pt [7], se determinó el área superficial electroquímicamente activa del Pt electrodepositado. Se obtuvieron valores superiores a $2,5 \text{ cm}^2$, lo que es significativamente mayor que el área geométrica del electrodo de $0,3 \text{ cm}^2$. Se determinó la carga asociada a la cantidad de Pt electrodepositado, medida por técnica espectrofotométrica, y por comparación con la carga obtenida con el coulombímetro electrónico se obtuvo un valor máximo de 45 % de eficiencia de corriente. Este resultado indica una gran contribución de la reacción de evolución de hidrógeno al proceso global de electrodeposición.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanopartículas de Pt de alta área superficial electrodepositadas sobre sustratos de carbón por aplicación de una técnica de OCPR a altas frecuencias en solución de ácido cloroplátnico. Los estudios de caracterización de los electrocatalizadores metálicos dispersados revelaron que las nanopartículas de Pt exhiben una ocp tipo-(111). Los valores de eficiencia de corriente de electrodeposición relativamente bajos obtenidos indican una gran contribución de la reacción de electrodesprendimiento de hidrógeno en la corriente de electrodeposición total.

REFERENCIAS

1. Y. W Lee et. al, J. of Nanomaterials, 25 (2015) 1.
2. J. L. Zubimendi et. al, Electrochim. Acta, 40 (1995) 1305.
3. A. J. Arvia, et. al, J. New. Mat. Electrochem. Systems, 7 (2004) 133.
4. M. Balcerzak, Talanta, 48 (1999) 39.
5. A.V. Tripkovic et. al, J. Electroanal. Chem., 205 (1986) 335.
6. N. Furuya et. al, Surf. Sci., 220 (1989) 18.
7. H. Angerstein-Kozłowska In: Yeager EB, Bockris JOM, Conway BE, Sarangapani S, editors. Comprehensive treatise of electrochemistry. New York: Plenum Press, (1984).

Evaluación de la citotoxicidad de nanopartículas comerciales de hematita (- Fe₂O₃) desnudas y magnetita (Fe₃O₄) con recubrimiento de polivinilpirrolidona.

Carrá, Mariángeles¹; Fagali, Natalia S.¹; Grillo, Claudia A. y Fernández Lorenzo, Mónica^{1,2}

¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, CC16 Suc4, La Plata 1900, Buenos Aires, Argentina

² Facultad de Ingeniería, UNLP

Correo electrónico: mcarra@inifta.unlp.edu.ar

Introducción:

El uso inadecuado de los tratamientos antimicrobianos conlleva a fallas en la efectividad terapéutica y la aparición de cepas quimio-resistentes a las terapias tradicionales; por ello resulta imperioso el desarrollo de nuevos agentes antimicrobianos y/o nuevas estrategias de tratamiento y prevención. En este sentido, las nanopartículas magnéticas resultan una opción viable debido a sus características intrínsecas, que permiten dirigir las a sitios de interés, y su elevada capacidad para transportar fármacos tales como agentes antimicrobianos. Su ventaja como portadores radica en la disminución de la cantidad de principio activo necesaria para un tratamiento y la consecuente reducción de sus efectos secundarios.

Las nanopartículas magnéticas de óxido de Fe (sus siglas en inglés: IONP) han sido utilizadas como eficientes agentes de contraste de imagen en resonancia magnética negativa y para magnetofección, utilizando el campo magnético para concentrar partículas que contienen ácidos nucleicos en las células objetivo. Existe una amplia variedad de IONP con diferentes tamaños, formas, grupos funcionales y recubrimientos de superficie que les otorgan propiedades físicoquímicas específicas.

En este trabajo, se realizó un estudio comparativo de la citotoxicidad de nanopartículas comerciales de hematita (- Fe₂O₃) sin recubrimiento y magnetita (Fe₃O₄) con recubrimiento de polivinilpirrolidona sobre cultivos de tres líneas celulares: células preosteoblásticas (MC3T3-E1) y fibroblastos (L929 y Balb/c), ya que existen resultados controversiales respecto al efecto de estas NP (1,2). La viabilidad se estudió mediante tinción con el colorante fluorescente Naranja de Acridina que tiñe de verde a las células en fase de división activa.

Estos resultados permitirán comparar los efectos citotóxicos de nanopartículas que se encuentran en la fase de síntesis en nuestro laboratorio aplicando tecnologías ecocompatibles y verificar una mejora en la relación dosis-respuesta. La nanotecnología “verde” (3) empleada utiliza fitocompuestos fenólicos provenientes de la agroindustria o flora Argentina. Con estas metodologías se espera disminuir los riesgos emergentes asociados al uso biológico de las NP reemplazando o eliminando el uso y la generación de materiales peligrosos y aprovechando los desechos de la industria alimentaria argentina, aportándole así valor agregado.

Materiales y métodos:

Las células L929, Balb/c o MC3T3-E1, según el caso, se cultivaron en placa de 6 pocillos e incubaron durante 24hs. Las suspensiones de hematita comercial se prepararon a partir de una suspensión stock de 1mg/ml en medio DMEM, sonicando

por 30 minutos para lograr la dispersión de las partículas. Desde esta suspensión se realizaron las diluciones correspondientes en medio DMEM hasta obtener las concentraciones: 1, 10, 20, 50 y 100 $\mu\text{g/ml}$. Para la magnetita comercial se partió de una solución madre (20mg/ml) que se diluyó para obtener la solución stock de 1mg/ml. Luego se realizaron las diluciones como se describió en el caso de la hematita. Las células se incubaron durante 24h con las suspensiones mencionadas y se agregó, en cada caso, un control de medio fresco sin nanopartículas. Pasado este período se realizó la tinción con Naranja de Acridina y se procedió a realizar la lectura con el microscopio de fluorescencia.

Las imágenes se analizaron con el software libre ImageJ y el análisis estadístico se realizó mediante la prueba de múltiples rangos de Bonferroni con un 99.9% de confianza (diferencias estadísticamente significativas se señalan con ***). Los valores informados en cada gráfico corresponden a la media \pm Error Estándar de la Media ($\bar{x} \pm SI$). Cada ensayo se realizó por triplicado.

Resultados y discusión:

El presente trabajo resume los resultados del análisis de citotoxicidad de nanopartículas de origen comercial que serán utilizados con fines comparativos a la hora de evaluar y caracterizar nanopartículas sintetizadas en nuestro laboratorio con técnicas ecocompatibles.

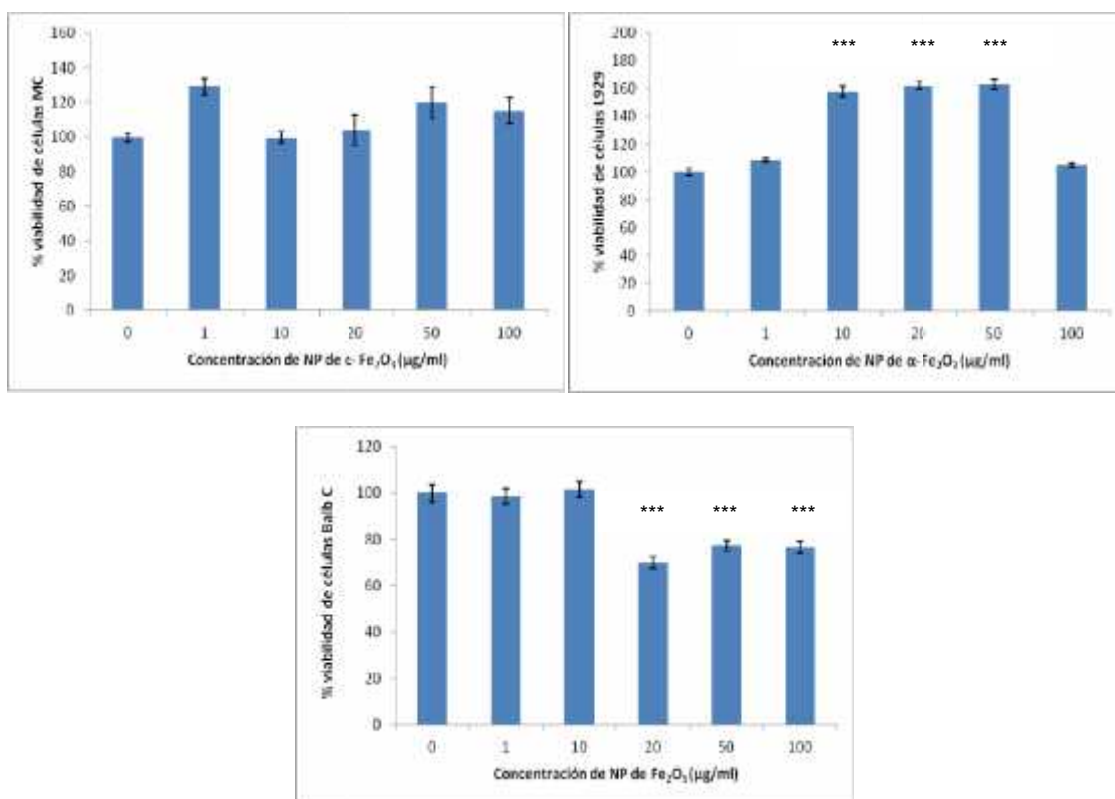


Figura 1: Porcentaje de viabilidad de células MC3T3-E1, L929 y Balb/c expuestas a distintas concentraciones de NP de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita).

La Figura 1 muestra que las nanopartículas de hematita no causaron una disminución significativa de la viabilidad en las células MC3T3-E1 y L929 para todo el rango de concentraciones ensayado. Las células L929 mostraron un incremento significativo en la viabilidad para las concentraciones de 10, 20 y 50 $\mu\text{g/ml}$ mientras que las células Balb/c disminuyeron su viabilidad para las concentraciones $\geq 20\mu\text{g/ml}$.

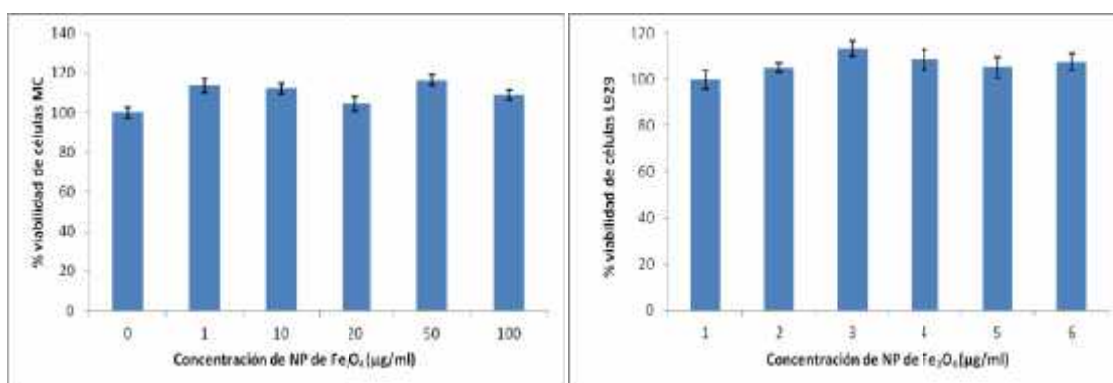


Figura 2: Porcentaje de viabilidad de células MC3T3-E1 y L929 expuestas a distintas concentraciones de NP de Fe₃O₄.

La Figura 2 muestra que para las concentraciones ensayadas de NP de magnetita no hubo diferencias significativas en la viabilidad de células MC3T3-E1 y L929.

Estos resultados son acordes a trabajos realizados con células endoteliales de pulmón en los que se vio que la exposición a NP de hematita y magnetita sin recubrimiento causan daño oxidativo (1); mientras que otros autores reportaron que las NP de Fe₃O₄ recubiertas con ácido 2,3-di-mercaptosuccínico (DMSA) mejoran la biocompatibilidad en cultivos de macrófagos, células fagocíticas, de carcinoma uterino y células normales y de carcinoma de hígado (2).

Conclusiones:

Los resultados obtenidos permiten concluir que las células Balb/c son más sensibles al efecto de las NP de hematita que las MC3T3-E1 y las L929. Para el caso de la magnetita, las células MC3T3-E1 y las L929, no han mostrado sensibilidad a las concentraciones ensayadas.

Para cada línea celular se logró estimar el rango de concentraciones de nanopartículas que no producen daños citotóxicos.

Referencias:

1. Karlsson HL, Gustafsson J, Cronholm P, Möller L. Size-dependent toxicity of metal oxide particles-A comparison between nano- and micrometer size. *Toxicol Lett.* 2009;188(2):112–8.
2. Liu Y, Chen Z, Wang J. Systematic evaluation of biocompatibility of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles with six different mammalian cell lines. *J Nanoparticle Res.* 2011;13(1):199–212.
3. Executive Office of the President of the United States. National Nanotechnology initiative strategic plan. *Natl Nanotechnol Initiat.* 2014;

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN NANOCOMPUESTOS ZEOLITA-MAGNETITA

V.N. Scheverin¹, M.F. Horst¹, A.V.Russo², S. Jacobo², V.L. Lassalle¹

¹ INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-
CONICET, Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

² División Química de Materiales Magnéticos de Aplicación a la Ingeniería
(DiQuiMMAI), Facultad de Ingeniería, UBA INTECIN-CONICET, Av. Paseo Colón 850,
C1063ACV, Buenos Aires, Argentina.

veronica.scheverin@uns.edu.ar

Introducción

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de metales alcalinos o alcalino-térreos, siendo la clinoptilolita una de las más abundantes en la naturaleza. Sus propiedades fisicoquímicas, tales como estabilidad, elevada porosidad y su gran capacidad de intercambio iónico, en conjunto con su bajo costo, hacen de las zeolitas un material sumamente atractivo como adsorbente de contaminantes presentes en sistemas acuosos [1]. Sin embargo, una vez utilizados, su separación del medio puede ser compleja. En este sentido, la obtención de materiales compuestos con propiedades magnéticas constituye una buena estrategia para incrementar su eficiencia, ya que permite la separación del material del medio contaminado simplemente por exposición a un campo magnético, generado por un imán de moderada intensidad. El uso de nanopartículas de óxidos de hierro (NPMs), principalmente a base de magnetita y maghemita, ha sido extensamente reportado por su elevado magnetismo y simple preparación mediante diversas técnicas [2].

El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar nanomateriales compuestos basados en zeolita natural sin previo tratamiento y nanopartículas de magnetita/maghemita mediante el método de co-precipitación. El propósito es obtener materiales aptos para su aplicación en la remediación, mediante el proceso de adsorción, en la remediación de aguas subterráneas.

Materiales y métodos

Materiales

Se utilizó una zeolita natural (ZN), tipo clinoptilolita, provista por Diatec SRL, La Rioja, Argentina. El mineral fue molido y sometido a una separación por tamaño de partículas, colectando la fracción de tamaño inferior a 298µm. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

Métodos

Los nanocompuestos fueron preparados empleando el método de co-precipitación de las NPMs sobre la zeolita natural sin tratar, siguiendo un procedimiento previamente reportado [3]. Para ello se disolvieron 3,267 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 1,789 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

en 100mL de agua, agregando 1,004 g de zeolita de modo tal que la relación Z/MAG fuese de 1:1. La suspensión se mantuvo bajo agitación magnética constante y atmósfera inerte (N_2) durante 30 min. Luego, se adicionaron 25 mL de NaOH 5M a una velocidad de flujo de 1mL/ min para precipitar el óxido. El sólido así obtenido se separó por decantación magnética, se lavó con agua bidestilada y se secó en estufa a 41°C durante 24 h. El nanocompuesto obtenido se denominó ZMAG.

Siguiendo el mismo procedimiento se prepararon NPMs de magnetita pura que se denominaron MAG.

Resultados

En la Figura 1 se comparan los espectros FTIR de la zeolita natural sin tratar, MAG y el nanocompuesto ZMAG. El espectro correspondiente a ZN muestra las bandas características de estos materiales, entre ellas se destacan las ubicadas a 3600-3400 (ν OH), 1600 (ν H-OH), 1200 (ν Si-O) y 1100 (ν Si-O-Al) cm^{-1} [4]. El espectro IR de MAG presenta una banda característica a 583 cm^{-1} (ν Fe-O). En el espectro de ZMAG se observa la presencia de las bandas características del enlace Fe-O mientras que se aprecia una disminución en la intensidad de las bandas asociadas a los grupos funcionales de ZN, en particular las atribuidas a los estiramientos de los enlaces Si-O y Si-O-Al. Esto podría ser indicativo del tipo de interacciones que mantienen unidas a la fase magnética y la zeolita en la estructura del nanocompuesto.

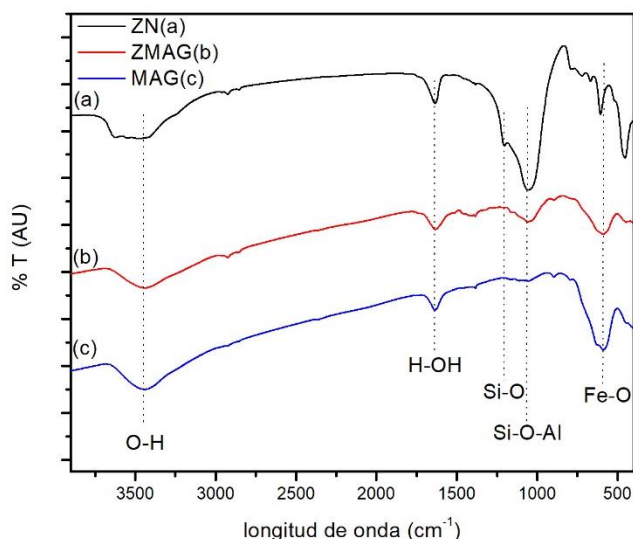


Figura 1: Espectros FTIR de los materiales ZN (a), ZMAG (b) y MAG (c)

En la Figura 2.1 se comparan los difractogramas de ZMAG y MAG, corroborando la principalmente, la presencia del patrón cristalino de la magnetita/maghemita en el material compuesto.

La evolución del potencial Z (ζ) en función del pH brinda información de interés en cuanto al tipo de compuesto formado y acerca de sus propiedades como potencial adsorbente de contaminantes. Los datos obtenidos a partir del análisis de ZMAG se muestran en la Figura 2.2, donde se identifica el punto de carga cero (PZC) a pH=4.2. Teniendo en cuenta que el PZC de MAG se encuentra a valores de pH entre 6.5-7 [5], es posible inferir que las interacciones generadas entre la zeolita y el óxido han dado lugar a un nuevo material. Por otro lado se observan valores de potenciales negativos para valores mayores al punto isoeléctrico, lo cual es posiblemente un indicativo de la capacidad por parte del material para remover contaminantes catiónicos en muestras de agua real [7]. La magnitud del potencial Z a pH entre 8 y 9 (típicos de muestras reales de mar o

subterráneas [6]) revelan que el nanocompuesto es capaz de formar una dispersión coloidal estable. La morfología se examinó por TEM y el diámetro hidrodinámico medido en una dispersión acuosa fue de 276 nm ($\sigma = 10$ nm) con un índice de polidispersión de 0,407 ($\sigma = 0,028$).

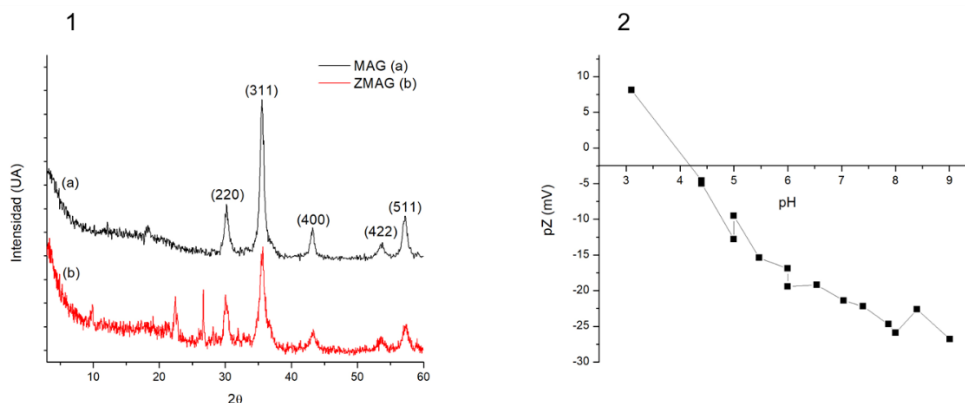


Figura 2: 1. Difractogramas MAG (a) y ZMAG (b). 2. Evolución del ζ en función del pH para ZMAG

Conclusiones

Se obtuvo un material híbrido en la nanoescala que combina las propiedades fisicoquímicas de zeolitas y magnetita. Resultados preliminares demuestran el potencial del mismo para remediar aguas, principalmente subterráneas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero de UNS y ANPCyT. La Lic. V. N. Scheverin agradece a la CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires).

Referencias

- [1] G. Crini. *Bioresour. Technol.* **97** (2006) 1061–1085,.
- [2] M. Khan and I. M. C. Lo. *J. Hazard. Mater.* **322** (2017) 195–204.
- [3] V. L. Lassalle, R. D. Zysler, and M. L. Ferreira. *Mater. Chem. Phys.* **130** (2011), 624–634.
- [4] M. T. Blanco Varela, S. Martínez Ramírez, I. Ereña, M. Gener, and P. Carmona. *Appl. Clay Sci.* **33** (2006) 149–159
- [5] M. Kosmulski. *Adv. Colloid Interface Sci.* **251** (2018) 115–138.
- [6] M. F. Horst, D. F. Coral, M. B. Fernández van Raap, M. Alvarez, and V. Lassalle. *Mater. Sci. Eng. C*, **74** (2017) 443–450.
- [7] S. Karagöz, T. Tay, S. Ucar, and M. Erdem. *Bioresour. Technol.* **99** (2008) 6214–6222.

**EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES INSECTICIDAS DE
NANOPARTÍCULAS DE PLATA SINTETIZADAS CON *ILEX PARAGUARIENSIS*
(YERBA MATE) Y *CONDALIA MICROPHYLLA* (PIQUILLÍN)**

M. Laura Paliza^{a,d}, M. Nicolás Galucci^b, Gastón Villalba^{a,d},
Pablo R. Dalmasso^{c,d}, Mónica A. Nazareno^{a,d}

^a Instituto de Ciencias Químicas, Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero, RN 9, km 1125, 4206 Santiago del Estero, Argentina.

^b INBIONATEC, CONICET, Universidad Nacional de Santiago del Estero, RN 9, km 1125, 4206 Santiago del Estero, Argentina.

^c CIQA, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Argentina.

^d Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, C1425FQB Buenos Aires, Argentina.

E-mail: p-dalmasso@hotmail.com

Introducción

Spodoptera frugiperda (J. E. Smith) es una especie artrópoda perteneciente a la clase insecta del orden Lepidóptera de la familia de los Noctuidos, la cual es una plaga polífaga que ataca a diversos cultivos de importancia económica, tales como maíz (*Zea mays*) y algodón (*Gossypium* spp.). Para el control de *Spodoptera frugiperda* se ha utilizado una combinación de rotación de cultivos, adecuación de fechas de siembra, uso de germoplasma resistente y aplicación de insecticidas al cultivo. La principal desventaja que presentan las estrategias mencionadas es la aparición de resistencia en la plaga, además de contaminación en el ambiente por el uso excesivo de insecticidas. Para demorar la aparición de insectos resistentes se debe considerar la integración con otras estrategias defensivas que consideren la biología de la plaga. En la actualidad, la búsqueda de nuevos insecticidas se ha enfocado en el uso de materiales nanoestructurados, dentro de los cuales se destacan las nanopartículas de plata (AgNPs). La síntesis de AgNPs ha cobrado gran importancia hoy en día debido a sus múltiples aplicaciones, desde planos médicos, tecnológicos o beneficios al medio ambiente. Tradicionalmente, las AgNPs han sido sintetizadas a través de procedimientos físicos y químicos que a menudo utilizan materiales tóxicos. Recientemente, los métodos biosintéticos que utilizan microorganismos o extractos de plantas han surgido como una alternativa atractiva basada en principios de la química verde. Si bien se han realizado numerosos estudios sobre los efectos de toxicidad de las nanopartículas sobre bacterias, hongos y patógenos de origen animal, se ha realizado poca investigación sobre su efecto de toxicidad en insectos (Rouhani, M. et al., 2012). Las nanopartículas muestran diversas aplicaciones en diferentes campos de la agricultura, incluyendo el manejo de plagas, el suministro de herbicidas, el manejo de vectores de plagas y nanosensores para la detección de plagas (Rahman et al., 2009; Scrinis y Lyons, 2007). En cuanto a su acción insecticida, se ha reportado que las AgNPs se acumulan en el intestino e interactúan con la membrana intestinal e interrumpen las estructuras de la membrana en los insectos (Kantrao et al., 2017).

Objetivo

Sintetizar AgNPs empleando extractos vegetales de *Ilex paraguariensis* (yerba mate) y *Condalia microphylla* (piquillín) e investigar su efecto insecticida sobre *Spodoptera frugiperda*.

Materiales y métodos

Síntesis y caracterización de nanopartículas

Se prepararon los extractos acuosos de *Ilex paraguariensis* (yerba mate, YM) y *Condalia microphylla* Cav. (Rhamnaceae) (piquillín, PIQ). Se evaluaron diferentes metodologías antioxidantes de los extractos (YM Y PIQ). El contenido de fenoles totales se determinó utilizando el método de Folin-Ciocalteu y el poder reductor frente a iones férricos FRAP y actividad antirradicalaria frente a DPPH•.

La síntesis de AgNPs se llevó a cabo por el método de reducción química empleando AgNO_3 (nitrato de plata) como reactivo inicial y extracto vegetal como agente reductor y estabilizante. La formación de AgNPs se puso en evidencia por cambio de color en la solución y fue corroborado por espectroscopia UV-vis. El tamaño promedio en nanómetros y el índice de polidispersidad fueron determinados en la muestra mediante *dynamic light scattering* (DLS). La forma de las nanopartículas se determinó empleando microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Bioensayo insecticida con larvas de *S. frugiperda*

Se llenaron placas de Petri con una dieta base y la muestra de AgNPs distribuida sobre su superficie para luego colocar una larva de *Spodoptera frugiperda* por placa. Cada 7 días, durante 21 días, se registró peso, medida, mortalidad y deformaciones en adultos. Dicho tiempo se corresponde con el tiempo aproximado que dura el estadio larval.

Resultados y conclusiones

Las propiedades reductoras y estabilizantes de los extractos de YM y PIQ permitieron la biosíntesis AgNPs mediante una metodología sencilla y ecoamigable. Las AgNPs biosintetizadas mostraron actividad insecticida hacia las larvas de *Spodoptera*, lo que representa una estrategia efectiva para controlar las plagas de insectos con una menor carga toxicológica en el medio ambiente. Este nuevo enfoque sería una gran ayuda para el desarrollo de bioplaguicidas alternativos mediante la utilización de recursos naturales y un método rápido, económico, no tóxico y biodegradable.

Referencias

- Kantrao, S., Ravindra, M. A., Akbar, S. M. D., Jayanthi, P. K., & Venkataraman, A. (2017). Effect of biosynthesized Silver nanoparticles on growth and development of *Helicoverpa armigera* (Lepidoptera: Noctuidae): Interaction with midgut protease. *Journal of Asia-Pacific Entomology*, 20(2), 583-589.
- Rahman, M.F., Wang, J., Patterson, T.A., Saini, U.T., Robinson, B.L., Newport, G.D., et al., 2009. Expression of genes related to oxidative stress in the mouse brain after exposure to Silver-25 nanoparticles. *Toxicol. Lett.* 187, 15–21.
- Rouhani, M., Samih, M. A., & Kalantari, S. (2012). Insecticide effect of silver and zinc nanoparticles against *Aphis nerii* Boyer De Fonscolombe (Hemiptera: Aphididae). *Chilean journal of agricultural research*, 72(4), 590).
- Scrini, G., Lyons, K., 2007. The emerging nano-corporate paradigm: nanotechnology and the transformation of nature, food and agri-food systems. *Int. J. Sociol. Food Agric.* 15, 22–44.

EFFECTO DEL pH EN LA EMISION DE FLUORESCENCIA NO TRADICIONAL DE LOS DENDRÍMEROS PAMAM

Ybarra David E.¹, Igartúa Daniela E.¹, Alonso Silvia d. V.¹, Alvira Fernando C.¹.

¹ Laboratorio de Biomembranas, Departamento de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Quilmes. Roque Sáenz Peña 352, CP:1876, Bernal, Buenos Aires, Argentina.

david.e.ybarra@gmail.com

Introducción

Los materiales nanotecnológicos constituyen herramientas de amplia aplicabilidad en diversos campos del conocimiento y por esto resulta interesante conocer sus propiedades fisicoquímicas. Los dendrímeros (D) poliamidoamina (PAMAM) son macromoléculas hiperramificadas, sintetizadas químicamente a partir de un núcleo de etilendiamina con adición progresiva de grupos PAMAM. Éstos poseen, en su estructura, bolsillos internos compuestos por cadenas carbonadas (o ramificaciones) de grupos amida y aminas terciarias en cuyos extremos se encuentran los grupos terminales. Los D PAMAM pueden ser de generación (G) completa y de G intermedia [1]. Larson y col. [2] fueron los primeros en describir la fluorescencia de los D midiendo los tiempos de vida media de dos especies excitadas, mientras que Tomalia y col. [3] propusieron denominar “fluoróforos no tradicionales” a los responsables de dicha fluorescencia intrínseca. Uno de los fluoróforos son las aminas terciarias, sin embargo, aún se discute qué grupo químico es el segundo responsable de dicha característica. Tampoco está claro en la bibliografía si el oxígeno contribuye o no a rigidizar las cadenas provocando un aumento en la emisión de fluorescencia [4].

El objetivo de este trabajo es caracterizar fisicoquímica y espectroscópicamente los D PAMAM G4,0 y G4,5 en función del pH, estudiar experimentalmente las constantes de disociación ácida de ambas muestras y el rol del oxígeno en la emisión fluorescente.

Los D comerciales PAMAM G4,0 (64 grupos amino terminales) y G4,5 (128 grupos carboxilo terminales) fueron utilizados en concentración 24 μM , luego del cambio del solvente. Estas suspensiones de D PAMAM fueron analizadas mediante técnicas espectroscópicas como UV-Vis, fluorescencia y *Dynamic Light Scattering* (DLS) en distintas condiciones de pH. Como complemento, se realizó una titulación potenciométrica para determinar los pK_a de los grupos ionizables de los D PAMAM.

Resultados y conclusión

En la espectroscopia UV-Visible observamos que la absorbancia a 280 nm se incrementó con el aumento del pH, lo que concuerda con la desprotonación de las aminas terciarias en ambos D PAMAM. Por otra parte, a partir de la titulación potenciométrica, se determinaron experimentalmente las constantes de disociación ácida de las aminas terciarias internas y de los grupos terminales de ambos D. Las aminas terciarias tienen un pK_a de 6,75 ($\pm 0,22$) y 6,79 ($\pm 0,43$), para los D G4,0 y G4,5 respectivamente; en los grupos terminales, las aminas primarias poseen un valor de 9,43 ($\pm 0,53$) y los ácidos carboxílicos de 5,68 ($\pm 0,72$). Adicionalmente, mediante DLS se detectó que el tamaño de los D G4,0 rondan entre los 5,2 ($\pm 0,3$) nm a pH ácido y llegan a 6,2 ($\pm 0,7$) nm a pH alcalino; en cambio, para G4,5 a pH ácido el tamaño es 5,4 ($\pm 0,1$) nm y en condiciones alcalinas 5,7 ($\pm 0,4$) nm. Finalmente, se observó que la emisión de fluorescencia se incrementó con la disminución del pH para los D G4,5 y se mantuvo constante para los D G4,0. Estos resultados pueden ser interpretados si se considera, por un lado, que a bajos pH las aminas terciarias se encuentran protonadas y, por otro lado, que los D G4,5 poseen en su estructura el



doble de aminas terciarias que los D G4,0. A su vez, los ácidos carboxílicos terminales podrían jugar un papel en la mayor emisión de fluorescencia de los D G4,5 a pH ácido. Por otro lado, las aminas terciarias al protonarse rigidizan las ramas de los D y esto contribuye a que estas aminas se conviertan en fluoróforos no tradicionales. Se las denomina de este modo dado que no presentan ningún tipo de conjugación en sus enlaces, por lo que sus propiedades se deben al particular entorno fisicoquímico que se presenta en el interior de los D.

Referencias bibliográficas

- [1] Esfand, R., *Drug Discov. Today*, **2001**, 6, 427-436
- [2] Larson, C., *Appl. Spectrosc.*, **2001**, 55, 679-683
- [3] Tomalia, D., *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, *in press*.
- [4].Wang, D., *J. Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 306, 222-227

**NANOPARTÍCULAS DE PLATA BIOSINTETIZADAS MULTIFUNCIONALES:
ESTUDIO DE SUS ACTIVIDADES ANTIOXIDANTE, ANTIBACTERIANA Y CATALÍTICA**

M. Nicolás Gallucci^a, Nicolás S. Arcos^{b,d}, Mónica A. Nazareno^{b,d}, Pablo R. Dalmasso^{c,d}

^a INBIONATEC, CONICET, Universidad Nacional de Santiago del Estero, RN 9, km 1125, 4206 Santiago del Estero, Argentina.

^b Instituto de Ciencias Químicas, Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero, RN 9, km 1125, 4206 Santiago del Estero, Argentina.

^c CIQA, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Argentina.

^d Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, C1425FQB Buenos Aires, Argentina.

E-mail: p-dalmasso@hotmail.com

Introducción

El auge experimentado por la investigación en el campo de la síntesis *green* y caracterización de nanomateriales, especialmente de nanopartículas de plata biosintetizadas (bioAgNPs), en los últimos años pone de manifiesto las potenciales aplicaciones de estos materiales en sectores muy diversos tanto de la sociedad como de la industria. Así, un material biosintetizado en la escala nanométrica (1-100 nm) además de tener propiedades únicas tales como elevada superficie específica, capacidad de adsorción, estabilidad mecánica y reactividad, también presenta propiedades antioxidantes, biológicas y de biocompatibilidad mejoradas debido a la funcionalización de su superficie con biomoléculas [1,2].

Entre las metodologías biotecnológicas de síntesis *green*, como una opción viable para la obtención de bioAgNPs, se destacan las que hacen uso de extractos vegetales acuosos como "fábrica de nanopartículas metálicas". Dichos extractos se caracterizan por la presencia mayoritaria de fitocompuestos con propiedades reductoras y estabilizantes tales como alcaloides, polifenoles y flavonoides [3].

Objetivo

Investigar la actividad antioxidante, antibacteriana y catalítica de AgNPs biosintetizadas a partir de un extracto de yerba mate comercial (*Ilex paraguariensis*).

Metodología

Síntesis verde de las AgNPs: Se llevó a cabo a partir de la reducción de AgNO₃ (0,5 ó 1mM) vía un extracto acuoso de yerba mate (200, 400 ó 600 mL) obtenido en condiciones de reflujo. La biosíntesis se realizó a temperatura ambiente y con agitación orbital durante 24 h. La formación de AgNPs fue monitoreada por espectroscopia UV-vis.

Determinación de compuestos fenólicos totales y actividad antioxidante: Se llevó a cabo empleando el método de Folin-Ciocalteu (contenido total de compuestos fenólicos) y los métodos de decoloración de los radicales DPPH[•] y ABTS^{•+} (actividad antioxidante), comparando la actividad de las bioAgNPs en relación a los extractos con los cuales fueron sintetizadas.

Determinación de la actividad antibacteriana: Se realizaron ensayos sobre cepas bacterianas de referencia (*Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*) empleándose la técnica de difusión en disco, para lo cual se impregnaron discos de papel de filtro con las bioAgNPs. La actividad antibacteriana se puso de manifiesto por la presencia de halos de inhibición (medidos en mm) alrededor del disco impregnado.

Determinación de la actividad catalítica: Se realizó el estudio temporal por espectroscopia UV-vis de la degradación reductiva de azul de metileno *vía* borohidruro de sodio (NaBH_4) bajo condiciones cinéticas de pseudoprimer orden, en presencia de diferentes cantidades agregadas de las bioAgNPs.

Resultados

Un protocolo sencillo y económico permitió la obtención de bioAgNPs a partir de un extracto acuoso de yerba mate comercial y AgNO_3 , la cual fue confirmada por la banda de absorción observada ~ 420 nm en el espectro UV-vis debida a la resonancia del plasmón superficial.

Los resultados obtenidos muestran que la concentración total de compuestos fenólicos no cambia durante el proceso biosintético. Esto es indicativo de que, si bien los fitocompuestos están involucrados en la síntesis y estabilización de las bioAgNPs, conservan su bioactividad sobre la superficie de las nanopartículas y le confieren *propiedades antioxidantes*, lo cual fue confirmado con los resultados obtenidos en los ensayos de DPPH $^{\bullet}$ y ABTS $^{+\bullet}$.

La potencial aplicación de las bioAgNPs como *agentes antibacterianos* fue evaluada hacia *S. aureus* ATCC 29212 y *E. coli* ATCC 25922. Los resultados obtenidos evidencian: i) el excelente efecto antibacteriano de las bioAgNPs, siendo *S. aureus* más susceptible que *E. coli*, y ii) que dicha actividad es atribuida a la acción directa de las nanopartículas, puesto que ninguno de los controles mostró efecto inhibitorio.

Los ensayos de reducción de azul de metileno en presencia de NaBH_4 demuestran el excelente efecto catalítico que poseen las bioAgNPs sobre la degradación en medio acuoso de este colorante empleado como modelo de contaminante industrial. Además, se evidenció que el aumento de la concentración final de las bioAgNPs (debido al aumento del volumen empleado) conlleva a un incremento en la velocidad de reducción de dicho colorante.

Conclusiones

El contenido de compuestos bioactivos con propiedades antioxidantes presente en el extracto acuoso de yerba mate proporcionó un ambiente químico favorable para que los iones Ag^+ se reduzcan formando nanopartículas metálicas y consecuentemente, las mismas se estabilicen. Las propiedades antioxidantes, antibacterianas y catalíticas de las bioAgNPs obtenidas fueron puestas de manifiesto, las cuales pueden ser explotadas para el desarrollo de nuevas alternativas y dispositivos nanotecnológicos multifuncionales.

Referencias

- [1] B Bhushan, D Luo, SR Schrick, W Sigmund, S Zauscher (eds). *Handbook of Nanomaterials Properties*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2014).
- [2] R Nagarajan. *Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology. Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization*. Chapter 1, ACS Symposium Series, 2008.
- [3] H Duan, D Wang, Y Li. *Chemical Society Reviews* 44 (2015) 5778.

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ MEDIANTE UN MÉTODO DE AUTOCOMBUSTIÓN Y SU CARACTERIZACIÓN

Luciana Mentasti¹, Gastón P. Barreto¹, Martín A. Santiago¹, Ileana A. Zucchi², Pablo F. Molina¹ y Gladys N. Eyller¹

1. CIFICEN. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.
2. INTEMA. Universidad Nacional de Mar del Plata.

Av del Valle 5737, Olavarría (CP 7400)
lucianamentasti@gmail.com

Introducción

El uso de centelladores para la detección de radiación ionizante está ampliamente difundido en la industria, la ciencia y la salud. Los centelladores, es decir, materiales que emiten luz al ser expuestos a la acción de radiación ionizante, se aplican en el control de procesos industriales, en técnicas de prospección en la industria minera y petrolera, en desarrollos aeroespaciales y militares, en la industria energética nuclear, en el marco de protocolos para la seguridad nacional, en dispositivos de diagnóstico y tratamiento médico, en arte y entretenimiento, etc.

El $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ es un centellador de aplicación industrial, comercialmente disponible en forma de polvo con tamaño de partícula superior a los 10 μm . Al ser irradiado presenta radioluminiscencia con características espectrales propias del dopante (Eu^{3+}), es decir, emite luz en la región del rojo. Debido a su alta eficiencia luminiscente y resistencia a la radiación, ha sido ampliamente utilizado a nivel industrial como recubrimiento catódico luminiscente en pantallas de TV de tubos de rayos catódicos.

En la actualidad, existe abundante evidencia de que el $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ en escala nanométrica posee una mayor eficiencia específica que como monocristal o microcristal. La síntesis de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ como polvo nanométrico ha sido estudiada por varias rutas. En este sentido, los métodos de síntesis en solución se posicionan como los más adecuados porque permiten obtener menores tamaños de partícula. En particular, los métodos hidrotérmicos y de coprecipitación son los más estudiados [1, 2].

Sin embargo, hay algunas desventajas asociadas a las técnicas mencionadas. Por un lado, los métodos por coprecipitación requieren de altas temperaturas de calcinación para alcanzar cristalinidad en el producto final. Por otra parte, los métodos hidrotérmicos se llevan a cabo necesariamente en condiciones de alta presión.

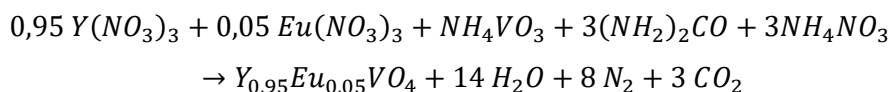
La síntesis por autocombustión se presenta como una alternativa simple y viable porque implica relativamente bajas temperaturas de trabajo y cortos tiempos de reacción [3, 4]. Requiere de combustibles y oxidantes, y tiene lugar cuando los precursores alcanzan la temperatura de auto-ignición. La cantidad de combustibles utilizada está dada por las condiciones en las que se va a llevar a cabo la reacción. Para una combustión completa, la relación entre elementos oxidantes y reductores en la mezcla debe ser igual a 1 [5].

El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar nanopartículas de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ siguiendo una ruta de autocombustión, utilizando $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ y NH_4NO_3 como combustibles en condiciones de combustión completa.

Parte Experimental

La síntesis de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ se inició disolviendo cada precursor en agua destilada. Luego, las soluciones resultantes se incorporaron a la solución de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, obteniendo

una solución de tonalidad amarilla. Ésta última fue concentrada calentando a 70°C bajo agitación magnética hasta la formación de un gel rojizo. La siguiente ecuación simboliza la reacción de síntesis considerando un 5% de dopante (Eu^{3+}):



El gel obtenido se calentó durante 2 h a 200 °C en una manta calefactora para completar la combustión. Se obtuvo un polvo anaranjado esponjoso, que fue calcinado durante 2,5 h según el requerimiento.

La caracterización de las muestras se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y termogravimetría (TGA).

Resultados

En la **Figura 1** se muestran los patrones de DRX de la muestra sin calcinar (**a**) y calcinada a 1000°C (**b**)

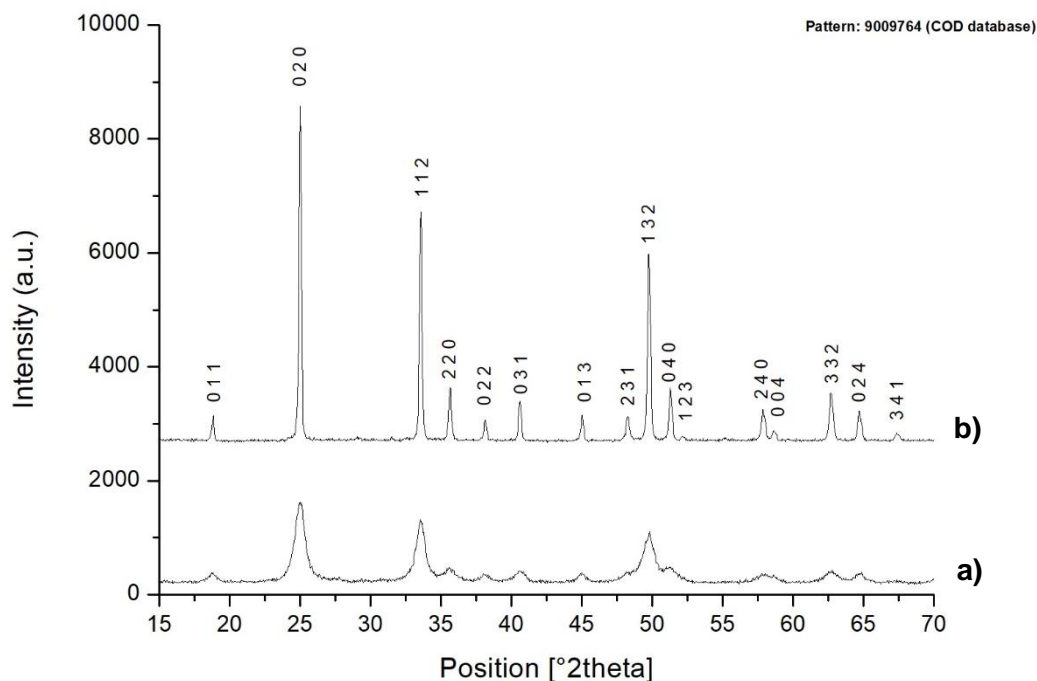


Figura 1. Patrones DRX de la muestra sin calcinar (**a**) y calcinada a 1000°C (**b**).

El patrón de DRX de la muestra calcinada presenta picos más finos e intensos, lo que indica una mayor cristalinidad (**Figura 1**). La muestra sin calcinar presenta señales más anchas y débiles, típicas de estructuras de baja cristalinidad. Por otra parte, se identifica una única fase cristalina correspondiente a YVO_4 . Todos los picos registrados están en buena concordancia con los reportados en el patrón 9009764 y no se observan cambios debidos al dopaje con Eu^{3+} .

En la **Figura 2** se muestran imágenes TEM de la muestra sin calcinar (**a** y **b**) y calcinada a 1000°C (**c** y **d**)

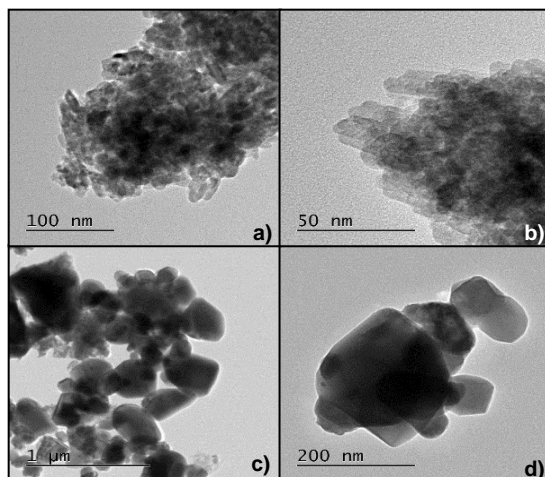


Figura 2. Imágenes TEM de la muestra sin calcinar (a y b) y calcinada a 1000°C (c y d).

En la **Figura 2** se observa que las nanopartículas están aglomeradas. Sin embargo, es posible estimar que en la muestra sin calcinar más del 50% de las nanopartículas miden en promedio entre 6 y 10 nm y al calcinarla entre 50 y 200 nm.

En la **Figura 3** se muestra el espectro FTIR de la muestra sin calcinar (a), calcinada a 600 °C (b) y a 1000°C (c). En la **Figura 4** se muestra un análisis TGA de la muestra sin calcinar.

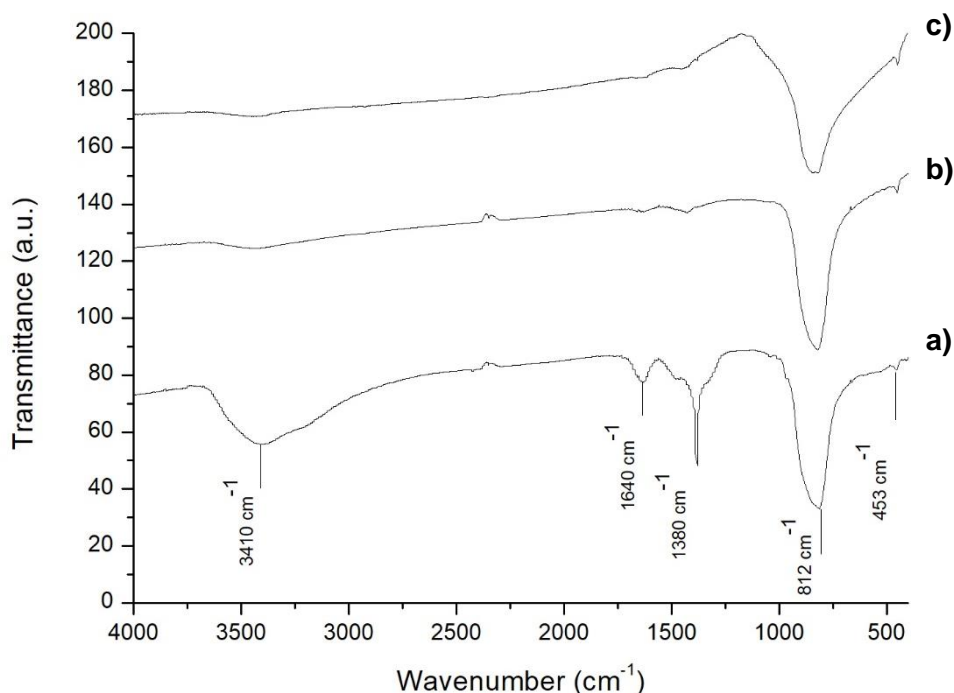


Figura 3. Espectros FTIR de la muestra sin calcinar (a), calcinada a 600°C (b) y a 1000°C (c).

En el espectro **a)** de la **Figura 3** se observan diversas bandas características. Las que están posicionadas en 812 y 453 cm^{-1} están asociadas a la vibración de los enlaces V-O y Y-O, respectivamente. El resto de las bandas se asocian a impurezas adsorbidas en la superficie: las localizadas en 3410 y 1640 cm^{-1} pueden ser atribuidas a las vibraciones de estiramiento y flexión del enlace OH mientras que la banda posicionada en 1380 cm^{-1} correspondería a la vibración de flexión del enlace C-O [6].

Como se observa en los espectros **b)** y **c)**, se requiere como mínimo una temperatura de calcinación de 600°C para eliminar estas impurezas. Esto se verifica en el análisis TGA mostrado en la **Figura 4**. A partir de 600°C no se registran más pérdidas de masa.

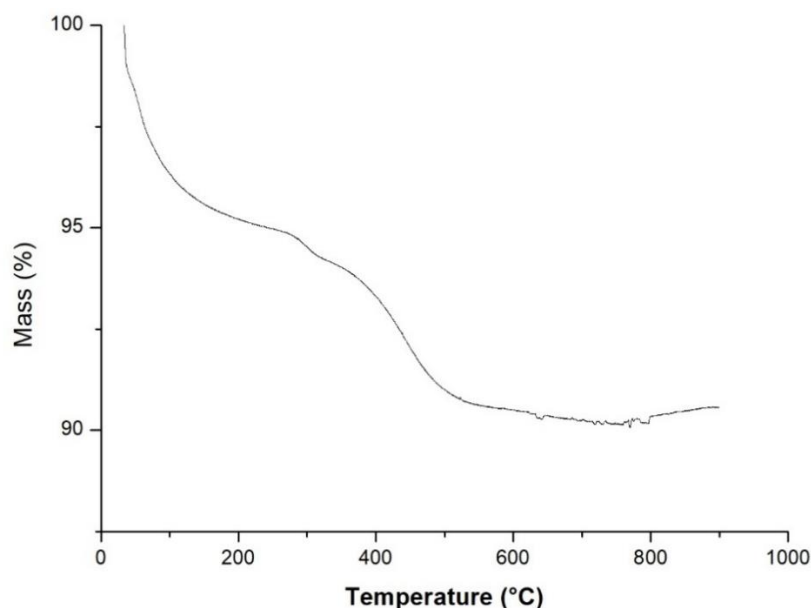


Figura 4. Análisis TGA de la muestra de $YVO_4:Eu^{3+}$

Conclusiones

A partir de las bandas identificadas mediante DRX, se puede concluir que el material sintetizado por el método de autocombustión presenta una única fase cristalina correspondiente a $YVO_4:Eu^{3+}$, de entre 6 y 10 nm de tamaño promedio de partícula. Al implementar un tratamiento térmico se observa una mejora en la cristalinidad y se logran eliminar las impurezas adsorbidas en la superficie, a expensas de un incremento en el tamaño promedio de partícula (50-200 nm).

Referencias

1. Huignard, A., et al., *Emission Processes in $YVO_4:Eu$ Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(28): p. 6754-6759.
2. Riwozki, K. and M. Haase, *Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: $YVO_4:Ln$ ($Ln = Eu, Sm, Dy$)*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(50): p. 10129-10135.
3. Ekambaram, S. and K.C. Patil, *Rapid synthesis and properties of $FeVO_4$, $AlVO_4$, YVO_4 and Eu^{3+} -doped YVO_4* . Journal of Alloys and Compounds, 1995. **217**(1): p. 104-107.
4. Sevic, D., et al., *Characterization and luminescence kinetics of Eu^{3+} doped YVO_4 nanopowders*. Materials Research Bulletin, 2017. **88**: p. 121-126.
5. Jain, S.R., K.C. Adiga, and V.R. Pai Verneker, *A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures*. Combustion and Flame, 1981. **40**: p. 71-79.
6. Kumari, P., P.K. Baitha, and J. Manam, *Structural and photoluminescence properties of red-light emitting $YVO_4:Eu^{3+}$ phosphor synthesized by combustion and solid-state reaction techniques: a comparative study*. Indian Journal of Physics, 2015. **89**(12): p. 1297-1306.



ENCAPSULAMIENTO DE ANTIOXIDANTES DE ORIGEN NATURAL EN NANOPARTÍCULAS DE ALBUMINA SERICA BOVINA

Sofía L. Cándido¹, Fernando C. Alvira¹, Jorge Montanari¹, Luis Martinez¹, Silvia del V. Alonso¹

¹ Laboratorio de Biomembranas (GBEyB, IMBICE-CONICET, grupo vinculado UNQ), Departamento de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Quilmes. Roque Saenz Peña 352, CP:1876, Bernal, Buenos Aires, Argentina.

Email: sofi.9423@gmail.com

Introducción

La albumina sérica es una proteína ampliamente estudiada que fue descubierta en 1839. Esta proteína se sintetiza en el hígado de los mamíferos. El proceso de convertir la proteína libre en NP se basa en la obtención de partículas poliméricas mediante radiación ionizante. Dichas radiaciones actúan de agente crosslinker de manera intra e intermolecular. Siendo la albumina sérica una proteína globular permite procesos de fragmentación y agregación bajo radiación gamma. En el presente trabajo las NP de BSA se obtuvieron empleando una dosis mínima de radiación de 5 kGys. Esta dosis es el mínimo necesario para poder estabilizar el agregado de la albúmina. La obtención de la BSA NP sucede en dos etapas. La primera etapa consta de la agregación de las moléculas de la proteína en agregados cuyo tamaño final varía de acuerdo a las diferentes concentraciones de etanol. Luego la irradiación estabiliza el agregado no pudiendo revertir el estado de la albúmina, obteniendo de esta manera la BSA NP. [1-3]

El arándano es una fruta que crece en las regiones frías o templadas de nuestro país, cuyo nombre científico es *Vaccinium myrtillus*. El consumo de estas frutas ha demostrado una cierta efectividad en la prevención de algunas enfermedades en los seres humanos y en los animales. Los arándanos son ricos en vitaminas C y E, β -caroteno, polifenoles como proantocianidinas y antocianinas, que presentan importante actividad antioxidante. El consumo por vía oral de arándanos no es suficiente para lograr una buena biodistribución de los antioxidantes ya que la absorción a nivel intestinal es muy baja (menos del 1%). Otro problema en general con los antioxidantes es que su alta tendencia a oxidarse frecuentemente impide su uso en formulaciones en las que se agreguen como aditivos, por lo cual su protección dentro de un sistema encapsulado permite que estos activos tengan una mayor vida útil. [4,5]

Por este motivo, en el presente trabajo buscamos encapsular un extracto de arándanos rico en antioxidantes en un nanotransportador que presenta muy baja o nula toxicidad para el ser humano. De esta manera, se podría aumentar sustancialmente la biodisponibilidad de los antioxidantes de origen natural en el organismo, a la vez que se protejan de la oxidación espontánea, permitiendo su uso potencial para distintas finalidades como por ejemplo el de aditivos alimentarios o formulaciones cosmeceúticas.

Materiales y métodos

Se utilizaron arándanos de la variedad Millenia, obtenidos de comercios locales. El extracto se realizó con una solución etanólica acidificada, posterior sonicación y filtrado para separar la porción no soluble en el medio extractivo. Finalmente, el etanol y el agua contenida en la fruta se evaporaron en rotavapor hasta peso constante. El rendimiento aproximado fue de 2,6 g de extracto etanólico por cada 25 g de fruta.

Las nanopartículas de BSA se obtuvieron por irradiación con rayos gama de una solución de BSA en etanol y agua. La presencia de las nanopartículas se confirma en primer lugar por la presencia de efecto tindall. Una vez obtenidas las NP, las mismas se purifican por cromatografía de exclusión molecular. La fase móvil de esta cromatografía es agua mili Q y la fase estacionaria sephadex 200.

Los experimentos de encapsulamiento se realizaron poniendo en contacto el extracto de arándanos con las nanopartículas purificadas en una relación molar 1:1. Esta suspensión luego se somete a ultracentrifugación a 14000 rpm durante 15 minutos. Esto provoca que las NP-BSA con los antioxidantes encapsulados precipiten. Se elimina el sobrenadante y el pellet se resuspende en agua.

La concentración de antioxidantes y antioxidantes encapsulados se realizó por espectroscopia UV-VIS, en un espectrómetro de la marca Jasco. La determinación de tamaños se realizó por Dynamic Light Scattering (DLS) en un equipo de marca Malvern modelo Zetasizer Nano SP. La caracterización por espectroscopias vibracionales se realizó en un Microscopio Raman Confocal de marca Horiba Jobin Yvon. La caracterización por IR se realizó en un instrumento de marca Shimadzu modelo FTIR8400S con el accesorio para ATR. La espectroscopia de masas se realizó en un instrumento HPLC-MS marca Thermo Finnigan LCQ Duo.

Resultados

En este trabajo se unen nanopartículas de albúmina sérica bovina (NP-BSA) con extractos de antioxidantes de origen natural en bolsillos hidrofóbicos específicos. La obtención de NP-BSA por irradiación con rayos gama de una solución etanólica de las mismas, es un método relativamente nuevo y fue propuesto y puesto a punto en el Laboratorio de Materiales Biológicos del dpto. de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de Quilmes. Evaluamos la eficiencia de unión (binding) de la NP-BSA por espectroscopia de absorción UV-Vis y se estudiaron las propiedades reológicas de la formulación. Estudiamos la estructura de la NP-BSA por espectroscopia Raman y FTIR-ATR. También se estudiaron los posibles contaminantes formados durante la irradiación de la BSA por cromatografía líquida de alta performance con detección de masas (HPLC-MS).

Conclusiones

Se logró unir exitosamente los antioxidantes obtenidos a partir de extractos de origen natural a las NP-BSA. Esto pudo ser comprobado mediante la cuantificación de antioxidantes en el sobrenadante luego de realizar la ultracentrifugación. Por otro lado los experimentos de cromatografía de exclusión molecular mostraron que la columna empleada (sephadex G200) no tiene la resolución suficiente para separar completamente la BSA-NP de la BSA libre.

Referencias.

1. S. L. Soto Espinoza, et al. Radiation Physics and Chemistry, 2011; Vol: 81, Issue: 9, pp: 1417.



2. M. Siri, M. Grasselli, S. Alonso. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2016; 126: 66-74
3. E. Achilli, G. Casajus, M. Siri, C. Flores, S. Kadłubowski, S. del V. Alonso, Mariano Grasselli. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015; 486, 161–171
4. Paula Bucci MSc, María Jimena Prieto PhD, Laura Milla PhD, María Natalia Calienni MSc, Luis Martinez MSc, Viviana Rivarola PhD, Silvia Alonso PhD, Jorge Montanari PhD, Skin penetration and UV-damage prevention by nanoberries. *Journal of Cosmetic Dermatology*. First published: 03 October 2017. <https://doi.org/10.1111/jocd.12436>.
5. Jorge Montanari; María Vera; Emanuel Mensi; Maria Morilla; Eder Romero. "Nanoberries for topical delivery of antioxidants". *J. of Cosmetic Sci.*, Vol: 64 num.6 (2013): 469 - 481.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTICULAS HIBRIDAS DE NTCPMOX-TIO₂ Y SU UTILIZACIÓN COMO SORBENTES.

Brian Carrizo¹, Gastón Villafañe², Ariel Maratta³, Mabel Vega¹.

¹Instituto de Ciencias Básicas, FFHA, Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador San Martín 1109-oeste, San Juan, Argentina.

²CONICET, Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, UNSJ. Av. Libertador San Martín 1109-oeste, San Juan, Argentina.

³Instituto de Química de San Luis, INQUISAL, Centro Científico-Tecnológico de San Luis (CCT-San Luis), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas—Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pederñera, Ciudad de San Luis 5700, Argentina.

E-mail: brian carrizo03@gmail.com

Introducción

Se han incorporado estrategias de preconcentración de metales utilizando distintos tipos de sorbentes. Recientemente, las nanopartículas utilizadas como sorbente incrementan la capacidad de adsorción y permiten introducir modificaciones en la superficie del material sorbente para mejorar la selectividad de los métodos.

Dichas nanopartículas son usualmente utilizadas en minicolumnas como trampas de hidruros, entre otros.

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) presentan características notables y excepcionales que permiten emplearlos como sorbentes en técnicas de preconcentración. Gracias a su gran área superficial pueden servir como soporte para preparar nuevos materiales sorbentes híbridos.

El objetivo del diseño y preparación de materiales híbridos es aprovechar las ventajas de las propiedades de compuestos orgánicos e inorgánicos que, por efecto sinérgico, generan un material novedoso con las características deseadas; por lo que se sintetizaron nanopartículas híbridas (NPH) a partir de la combinación de NTCPM oxidados (NTCPMox) con nanopartículas de TiO₂ para utilizarlas como sorbentes.

Metodología

Antes de sintetizar las nanopartículas híbridas, los nanotubos de carbono de pared múltiple se lavaron para eliminar restos de metales, para luego oxidarlos de acuerdo a metodología descripta en la bibliografía.

La síntesis de NPH consiste en el uso de NTCPMox como soporte de nanopartículas de TiO₂. Para ello se parte de una determinada cantidad de TiO₂ dispersas en agua calidad milli-Q en un tubo de polipropileno. Se incorporan nanotubos de carbono oxidados en partes iguales y se somete a ultrasonido a temperatura ambiente. Luego, la mezcla se transfiere a un vaso de precipitado y se agrega solución de urea de concentración conocida, calentando bajo agitación magnética. Después de filtrar, las NPH se secan y calcinan y se caracterizan de acuerdo a metodología ya descripta.

Resultados

Las modificaciones introducidas en la síntesis de NPH responden a disminuir el consumo de reactivos y el tiempo de síntesis mediante la introducción directa de TiO₂ en lugar de precursores de TiO₂. Las nanopartículas híbridas se prepararon por medio de puentes mediados por urea entre NTCPMox y TiO₂. La urea actúa como un puente

molecular entre las nanopartículas de TiO_2 y la superficie de los nanotubos de carbono, que luego es eliminada en una etapa de calcinación.

La morfología de las NPH fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las NPH son un material homogéneo en el que la aglomeración de los nanotubos de carbono no es visible, sin embargo se perciben superficies fibrosas y exfoliadas, con cierta rugosidad.

Se realizó una comparación de la capacidad del sorbente entre las nanopartículas híbridas de NTCPMOX- TiO_2 y las NTCPMox. En este estudio se utilizaron 4 mg de cada sorbente y se evaluó la capacidad de retención con una solución estándar de Sb de 40 ng.L^{-1}

Las NPH mostraron una retención del 98,7 % mientras que los NTCPMox, de un 23,9 % del antimonio. La preconcentración total del analito se alcanza con las NPH en menos de 1 minuto, reduciendo el tiempo de análisis a 3 minutos si se compara con los NTCPMox. La mejora en las características de sorción de los NPH puede ser explicada considerando varios factores. El material híbrido tiene un área superficial más grande que la de los NTCPMox incrementando el número de sitios activos de adsorción. La combinación de TiO_2 y NTCPMox genera nuevos sitios activos con un incremento de la afinidad por especies iónicas. En adición, los NPH no forman clusters, que derivarían en problemas de presión en el sistema, lo que es muy común en SPE que usan nanotubos de carbono como sorbentes.

Conclusiones

Las NPH mostraron un desempeño de adsorción superior comparado con otros métodos reportados en la bibliografía para nanopartículas independientes. Dicho desempeño se puede explicar considerando algunas características de las NPH, como la presencia de mayor cantidad de sitios activos y la no formación de clusters evitando así problemas de presión. Además, un menor tiempo de adsorción con las NPH, optimizando la preconcentración.

Bibliografía

Maratta, A., Carrizo, B., Bazán, V. L., Villafañe, G., Martínez, L. D., & Pacheco, P. (2018). Antimony speciation analysis by hydride trapping on hybrid nanoparticles packed in a needle trap device with electro-thermal atomic absorption spectrometry determination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(12), 2195-2202.

Takenaka, S., Arike, T., Matsune, H., & Kishida, M. (2012). Coverage of carbon nanotubes with titania nanoparticles for the preparation of active titania-based photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 358-366.

Zhang, Y., Chen, B., Wu, S., He, M., & Hu, B. (2016). Graphene oxide- TiO_2 composite solid phase extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for the speciation of inorganic selenium in water samples. *Talanta*, 154, 474-480.

SÍNTESIS, ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE FLUORURO DEL AGUA, Y TOXICIDAD DE $\text{SiO}_2@Fe_xO_y$

Florencia Leis^{1,2}, Ana Laura Di Virgilio^{1,3}, Pablo M. Arnal^{2,3}.

1. CEQUINOR, Centro de Química Inorgánica "Dr. Pedro I. Aymonino", CONICET-UNLP La Plata, Argentina.
2. CETMIC, Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CONICET La Plata, Gonnet, Argentina.
3. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, 1900, La Plata, Provincia de Buenos Aires, República Argentina.

florencia.leis@hotmail.com

Sección Nanoquímica y Nanotecnología.

Introducción

Amplias zonas de nuestro país poseen acuíferos con elevadas concentraciones de fluoruro superiores a las recomendadas para el consumo humano (1.5 ppm). Debido a que el óxido de hierro presenta afinidad por el fluoruro, planteamos como objetivo de este trabajo sintetizar partículas esféricas coloidales con un núcleo de sílice y una cáscara de óxido de hierro ($\text{SiO}_2@Fe_xO_y$) y determinar la capacidad de las partículas de remover fluoruro de agua.

Por otro lado, la inhalación es considerada una ruta importante de exposición a partículas las cuales se depositan en la región alveolar respiratoria, especialmente en entornos ocupacionales donde pueden quedar suspendidas en el aire durante su fabricación o bien permanecer en el agua luego de su descontaminación, perjudicando el medio ambiente y la salud humana. Es por eso que decidimos evaluar su cito- y genotoxicidad en cultivos celulares.

Metodología

La síntesis de $\text{SiO}_2@Fe_xO_y$ se realizó en dos etapas. En la primera, mediante el proceso Stöber, se obtuvo una dispersión coloidal de partículas de sílice. Se utilizó TEOS como precursor y se trabajó en agitación a 33°C. En una segunda etapa se agregó una solución de nitrato férrico desde bureta de a gotas en agitación a 33°C.

Se caracterizó la estructura por microscopía electrónica de barrido y la composición por difracción de rayos X, análisis elemental (EDX) y análisis térmico gravimétrico (ATG).

Se estudió la capacidad de remoción de fluoruro del agua mediante un diseño experimental factorial 2². En este ensayo se evaluaron los factores relación sólido/líquido (0.1 y 0.01 g/10 ml) y tiempo (30 y 120 min) en una solución con concentración inicial de fluoruro de 45 ppm. La concentración de fluoruro se midió con un electrodo ión-específico de fluoruro bajo agitación.

Para evaluar la toxicidad de las partículas se realizaron ensayos de cito- y genotoxicidad en células de carcinoma de pulmón humano (A549) y fibroblastos de ratón (L929) por 24 hs.

La citotoxicidad, capacidad de generar daño en las funciones celulares, se estudió a través del ensayo de actividad mitocondrial (MTT) que se basa en la reducción de una

sal de tetrazolio lo que origina un producto coloreado en las células viables. Los resultados de las partículas $\text{SiO}_2@Fe_xO_y$ se compararon con las de SiO_2 .

Actualmente estamos investigando la capacidad de las partículas de $\text{SiO}_2@Fe_xO_y$ de fragmentar en ADN mediante el ensayo cometa o electroforesis de una célula individual.

Resultados

La síntesis de las partículas $\text{SiO}_2@Fe_xO_y$ fue exitosa. En las imágenes de microscopía electrónica de barrido se pudieron observar partículas esféricas antes y después del agregado de nitrato férrico durante la síntesis. Además, a partir de las imágenes se pudo obtener el diámetro promedio de las partículas de SiO_2 y $\text{SiO}_2@Fe_xO_y$ el cual es de 887 nm y 870 nm respectivamente. No se observó otro material entre las esferas. El análisis elemental mostró la presencia de silicio, oxígeno y hierro. No se observaron materiales cristalinos por difracción de rayos X.

La remoción de fluoruro del agua fue significativa al comparar las dos relaciones sólido/líquido. El sistema con la mayor relación sólido/líquido (0.1 g/10 ml) experimentó una reducción de 45 ppm a 17.2 ppm a los 30 min y a 16.3 ppm a los 120 min. En cambio, el sistema con la menor relación sólido/líquido (0.01 g/10 ml), la concentración se redujo sólo a 40,0 ppm a los 30 min y a 39,4 ppm a los 120 min. Para una relación sólido/líquido dada, el factor tiempo no mostró diferencias significativas en la remoción de fluoruro.

Los ensayos MTT indicaron que las partículas $\text{SiO}_2@Fe_xO_y$ disminuyen significativamente la viabilidad celular de la línea A549 a concentraciones mayores de 100 $\mu\text{g/ml}$ mostrando una reducción del 50% a la concentración más alta (1000 $\mu\text{g/ml}$) mientras que las partículas SiO_2 la disminuyen solo aproximadamente un 25% comparado con el control a partir de 25 $\mu\text{g/ml}$. Los resultados obtenidos con la línea L929 mostraron que las partículas $\text{SiO}_2@Fe_xO_y$ causan una leve disminución de la viabilidad celular que no depende de la concentración. El valor p utilizado para el análisis estadístico fue de 0.05.

La genotoxicidad de las partículas se encuentra en estudio.

Conclusiones

La síntesis reportada da como resultado partículas con un núcleo de sílice recubiertas por una cáscara de óxido de hierro. Las partículas de $\text{SiO}_2@Fe_xO_y$ tienen la capacidad de remover fluoruro del agua en 30 min de exposición. A ese tiempo, la concentración de fluoruro es menor cuanto mayor es la relación sólido/líquido en el sistema estanco.

Las partículas de $\text{SiO}_2@Fe_xO_y$ presentan citotoxicidad en las células de carcinoma de pulmón humano a concentraciones elevadas (>100 $\mu\text{g/ml}$) que podrían ser causadas por la cubierta del óxido mixto de Fe.

Síntesis de partículas electrocatalíticas de óxido cuproso con diferentes morfologías

Lionel Veiga, Octavio Garate, Pablo Tancredi, Gabriel Ybarra

UT Nanomateriales, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. Gral. Paz 5445,
San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

lveiga@inti.gob.ar

Introducción

En los últimos años, la determinación rápida y confiable de peróxido de hidrógeno ha atraído gran interés debido a su participación en una amplia gama de procesos biológicos e industriales. Los biosensores electroquímicos empleando enzimas resultan los más adecuados en términos de practicidad, especificidad y sensibilidad. Sin embargo, su baja estabilidad y la susceptibilidad a modificar la respuesta con el entorno operativo (pH, temperatura, etc.) limitan sus aplicaciones prácticas. Por tal motivo, grandes esfuerzos se dedican al desarrollo de sensores electroquímicos no enzimáticos de peróxido de hidrógeno, especialmente mediante el uso de nanopartículas y materiales nanoestructurados como catalizadores. Entre los diferentes materiales reportados como catalizadores para sensores de peróxido de hidrógeno, el óxido cuproso resulta particularmente prometedor debido a su alta sensibilidad y bajo costo. Controlando las condiciones de síntesis, el óxido cuproso puede obtenerse en forma de partículas con distintas morfologías y tamaños.¹ Tanto la actividad catalítica como la selectividad dependen de las caras cristalinas expuestas en el material, siendo las más reactivas aquellas con valores altos de los índices de Miller.

Comúnmente las diferentes formas de las partículas se obtienen mediante el agregado de tensioactivos que se adsorben preferentemente sobre una cara cristalina por sobre las demás.² Sin embargo, los tensioactivos pueden tener efectos adversos tales como bloquear o disminuir la superficie activa y con ello la actividad catalítica. Se han reportado algunas síntesis libres de tensioactivos pero al costo de emplear un gran número de reactivos y condiciones exigentes con el fin de obtener las diferentes morfologías.³

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un método robusto y sencillo de síntesis de partículas de óxido cuproso con distintas morfologías empleado solamente tres reactivos, a temperatura ambiente y sin recurrir a tensioactivos. Para ello, en una solución acuosa de cloruro cúprico con el agregado hidróxido de sodio, el ion cúprico fue reducido con hidracina. Distintas morfologías, tales como octaedros, octaedros truncados, cuboctaedros, cubos, esferas sólidas, esferas huecas y hexápodos, pudieron obtenerse simplemente variando las proporciones de hidracina e hidróxido de sodio.

Resultados

Las partículas obtenidas fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) y microscopía de barrido electrónica (SEM). Los picos del patrón de DRX se indexaron como (111), (200) y (220) correspondientes a la estructura cúbica centrada en las caras del Cu_2O . Además, no se observó la presencia de otras especies de cobre, como CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ o cobre metálico. El análisis por SEM mostró la presencia de diferentes morfologías tales como octaedros, cuboctaedros, cubos, esferas sólidas, esferas huecas y hexápodos de tamaños entre 100 y 800 nm aprox. Para una concentración de NaOH mayor a 5 mM, la forma de los cristales pudo variarse desde el cubo al octaedro tal como se muestra en la figura 1 aumentando la cantidad de hidracina empleada. Por último, se hicieron medidas preliminares de descomposición de

H₂O₂, encontrándose que todas las partículas presentan actividad electrocatalítica, aunque en magnitud significativamente diferente.

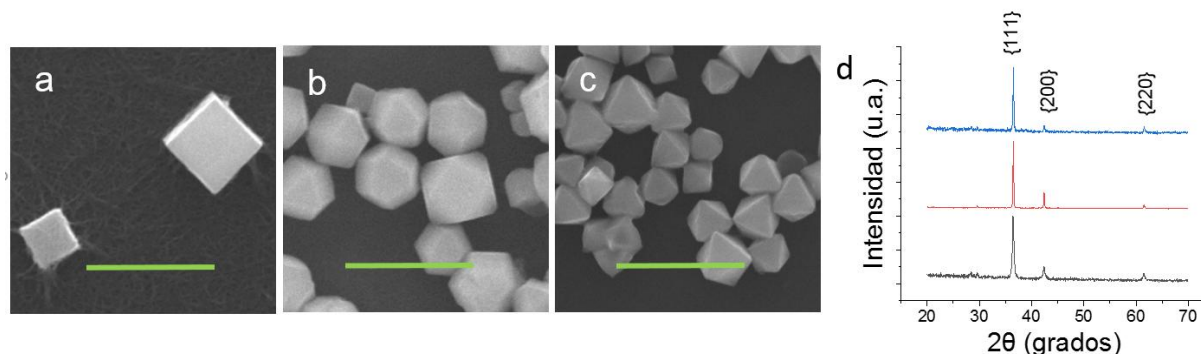


Figura 1. Imágenes SEM de cristales con forma de cubo (a), octaedro truncado (b) y octaedro (c). La barra corresponde a 1000 nm. (d) Difractogramas de las muestras de cubos (en negro), octaedro truncado (en rojo) y octaedro (en azul).

Discusión

La forma que desarrollan los cristales es consecuencia de la velocidad relativa de crecimiento de cada una de las facetas. Las facetas que crecen más lentamente son las que resultan más conservadas. Los cristales cúbicos exponen facetas cristalinas {100} y los octaédricos facetas {111}, en tanto que los octaedros truncados y cubooctaedros exponen ambos tipos de facetas. Definiendo el parámetro R como la velocidad relativa de crecimiento de la faceta {100} respecto de {111} ($R = v_{\{100\}} / v_{\{111\}}$), R toma un valor de 0.58 para cubos, de 0.87 para cubooctaedros y de 1.73 para octaedros. En el caso de la síntesis que presentamos, se logró controlar la forma de los cristales desde el cubo al octaedro, pasando por geometrías intermedias, simplemente mediante el aumento de la concentración del agente reductor. Proponemos un mecanismo de formación de partículas donde la forma final depende del efecto del ion cloruro como agente protector de la superficie y el de la hidracina como agente reductor del ion cúprico. Cuando se emplean bajas concentraciones de hidracina, la estructura queda determinada por la adsorción de iones cloruro sobre las caras {100}, lo cual conduce a la formación de cubos.⁴ Al aumentar la concentración del agente reductor, aumenta en consecuencia la velocidad de formación de ion cuproso así como su deposición preferencial sobre las caras {100}, conduciendo a cuerpos geométricos de mayor R y eventualmente a octaedros.

Conclusiones

Se desarrolló una síntesis en medio acuoso de cristales de Cu₂O, cuya forma puede ser controlada para una variedad de geometrías, empleando sólo tres reactivos.

Referencias

1. Kuo, C. & Huang, M. H. Morphologically controlled synthesis of Cu₂O nanocrystals and their properties. *Nano Today* **5**, 106–116 (2010).
2. Wang, X., Chen, M., He, Y. & Zhu, J. Shape-controlled Preparation of Cu₂O Crystals and Their Growth Mechanism. *J. Alloys Compd.* (2014).
3. Xu, Y. *et al.* Cu₂O Nanocrystals : Surfactant-Free Room-Temperature Morphology-Modulated Synthesis and Shape-Dependent Heterogeneous Organic Catalytic Activities. *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 15288–15296.
4. Mun Ho Kim *et al.* Polyol synthesis of Cu₂O nanoparticles: use of chloride to promote the formation of a cubic morphology. *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4069–4073.

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019

XX

Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



14-Química Teórica y Computacional

ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS FTIR Y FT-RAMAN DE LA SAL 2-FENILACETIL-TRIFLUOROBORATO DE POTASIO

Maximiliano A. Iramain¹, Elizabeth Imbarack², Patricio Leyton Bongiorno², Silvia A. Brandán¹

¹Cátedra de Química General, Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, Tucumán, Argentina. e-mail: sbrandan@fbqf.unt.edu.ar

²Laboratorio de Fotofísica y Espectroscopia Molecular N°401, Av. Universidad #330, Campus Curauma, Valparaíso, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.

Introducción. Las sales trifluoroborato de potasio son compuestos interesantes desde el punto de vista estructural debido a que el medio y los diferentes grupos a los cuales el trifluoroborato se enlaza pueden modificar las propiedades estructurales, electrónicas, topológicas y vibracionales de estas sales, como ha sido reportado previamente en la literatura [1-3]. En este contexto, la cadena lateral en la sal de hidroxipentanoil-trifluoroborato de potasio (HTFB) aumenta la solubilidad de esta sal en agua, en comparación con las sales de 3-furoil-trifluoroborato de potasio (FTFB) e isonicotinoil-trifluoroborato de potasio (ITFB) mientras que su estabilidad (HTFB) disminuye en solución acuosa [3]. Además, se predicen transiciones $n \rightarrow \pi^*$ en las sales ITFB y FTFB mientras que en la sal HTFB solo se observan transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ [1-3].

Objetivos. 1- Estudiar en forma teórica y experimental la sal 2-fenilacetil-trifluoroborato de potasio (FATFB) a fin de conocer las estructuras más estables en ambos medios y realizar las completas asignaciones de sus espectros experimentales de infrarrojo y Raman. 2- Analizar el efecto del grupo fenilacetil sobre el grupo trifluoroborato y sobre sus propiedades.

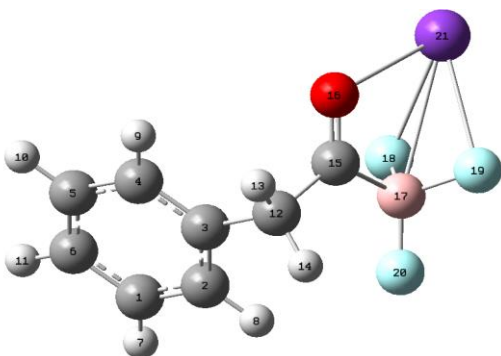


Figura 1. Estructura molecular más estable de la sal FATFB.

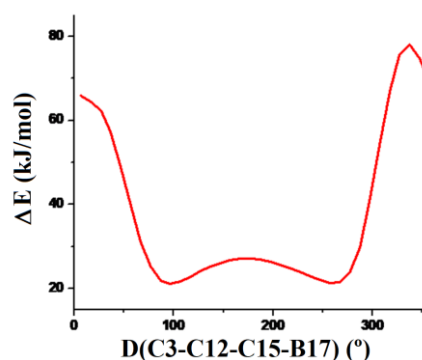


Figura 2. Superficie de energía potencial para la sal 4F-BTFB.

Metodología. La estructura teórica inicial de la sal FATFB fue modelada con el programa *GaussView* y luego optimizada en fase gas (**Figura 1**) y en solución acuosa con la revisión A.02 del programa *Gaussian 09* empleando el método híbrido B3LYP/6-311++G**. En solución, la optimización de la estructura fue llevada a cabo usando el método del campo de reacción auto consistente (SCRF) con el modelo polarizado continuo (PCM) mientras que el modelo de solvatación universal [4,5] fue empleado para computar la energía de solvatación. Se estudiaron las superficies de energía potencial (SEP) para variaciones de los ángulos diedros C3-C12-C15-O16, C3-C12-C15-B17 y C12-C15-O16-K21 donde los resultados mostraron dos conformaciones iguales con mínima energías por lo que se esperan las mismas propiedades para ambas estructuras. En la **Figura 2** se presenta la SEP para variaciones del ángulo diedro C3-C12-C15-B17. Aquí se presentan las propiedades sólo para una de aquellas estructuras. Se emplearon los programas NBO y AIM2000 para evaluar órdenes de enlace, energías de estabilización y propiedades topológicas al mismo nivel de teoría mientras que en forma adicional se computaron las cargas de Mulliken y las poblaciones naturales de las cargas atómicas (NPA) [6,7]. Al mismo tiempo, las reactividades y comportamientos de la sal en ambos medios fueron predichos mediante los cálculos de los orbitales de frontera y los descriptores globales tales como potencial químico (μ), electronegatividad (χ), dureza global (η), suavidad global (S), índice de electrofilicidad global (ω) e índice de nucleofilicidad (E) usando el mismo nivel de teoría. Se registraron los espectros vibracionales experimentales en la fase sólida y se compararon con los correspondientes predichos al mismo nivel de teoría. Los campos de fuerza en ambos medios fueron computados con la metodología del campo de fuerza mecánico cuántico escalado (SQMFF) y el programa Molvib [8,9]. Se usaron las coordenadas internas naturales similares a las obtenidas para otras sales [2-4].

Resultados. Los volúmenes computados en ambos medios muestran una ligera expansión del volumen en solución acuosa, resultando una variación $\Delta V = 0,4 \text{ \AA}^3$ mientras que el momento dipolar sufre un ligero incremento de 6.89 D en la fase gas a 7.23 D en solución. Obviamente, el cambio observado se atribuye a la hidratación de la sal con moléculas del solvente. La energía de solvatación resultó igual a -88.81 kJ/mol, un valor ligeramente menor que el observado para FTFB (-81,55 kJ/mol) pero mayor que el reportado para HTFB (-105,82 kJ/mol). Los estudios de órdenes de enlaces predicen interacciones iónicas de distintas naturaleza como lo evidencia el análisis topológico de AIM (tres interacciones B---F y una interacción K---O). Este análisis también revela la formación de un enlace de hidrógeno en la sal pero solo en la fase gas, un resultado diferente al observado en las otras sales reportadas [1-3].

Conclusiones. Aquí, se determinaron las estructuras teóricas de la sal 2-fenilacetil-trifluoroborato de potasio en la fase gas y en solución acuosa mediante el método híbrido B3LYP/6-311++G**. Las cargas atómicas de Mulliken sobre algunos átomos muestran ligeras disminuciones en solución y algunas diferencias con las cargas NPA mientras que los órdenes de enlace soportan las diferentes características iónicas de los enlaces K---B y K---O. Las energías de estabilización sugieren el decrecimiento de la estabilidad de la sal en solución, mientras que el estudio AIM explica claramente las diferentes interacciones predichas por los órdenes de enlace y revela las diferentes características de las mismas.

Se calcularon los campos de fuerza y constantes de fuerza de la sal en ambos medios y se asignaron las bandas observadas en los espectros de infrarrojo y Raman de los 57 modos normales de vibración de la sal. Las comparaciones entre los espectros IR



experimentales y predichos mostraron una muy buena correlación. El estudio de los orbitales de fronteras predice menor reactividad de la sal en solución mientras que los descriptores predicen mayores electrofilicidad y nucleofilicidad para la sal en solución.

Referencias.

- [1] Iramain y col., J. Mol. Struct 1158 (2018) 245-254.
- [2] Iramain y col., J. Mol. Struct 1163 (2018) 41-53.
- [3] Iramain y col., J. Mol. Struct 1176 (2019) 718-728.
- [4] Tomasi y Persico, Chem. Rev. 94 (1994) 2027-2094.
- [5] Marenich y col., J. Phys. Chem. B113 (2009) 6378-6396.
- [6] Gledening y col., NBO 3.1; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin; 1996.
- [7] Biegler-Köning y col., Comput. Chem. 22 (2001) 545.
- [8] Rauhut Pulay, J. Phys. Chem. 99 (1995) 3093-3100.
- [9] Sundius, Vib. Spectrosc. 29 (2002) 89-95.

ESTUDIO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL DE LA SAL 4-FLUORBENZOIL- TRIFLUOROBORATO DE POTASIO

Maximiliano A. Iramain¹, Elizabeth Imbarack², Patricio Leyton Bongiorno², Silvia A. Brandán¹

¹Cátedra de Química General, Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, Tucumán, Argentina. e-mail: sbrandan@fbqf.unt.edu.ar

²Laboratorio de Fotofísica y Espectroscopia Molecular N°401, Av. Universidad #330, Campus Curauma, Valparaíso, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.

Introducción. Las sales de potasio que contienen el grupo trifluoroborato son compuestos de gran interés en la química de coordinación y, en particular, en la preparación de nuevos materiales debido a la presencia del versátil grupo BF_3K que puede originar empaquetamiento cristalino con red tridimensional [1]. Los diferentes tipos de interacciones que presentan estas sales pueden modificar muchas de sus propiedades, incluyendo sus estabilidades [2-4].

Objetivo. 1- Estudiar las propiedades estructurales, electrónicas, topológicas y vibracionales de la sal 4-fluorbenzoil-trifluoroborato de potasio (4F-BTFB) porque hasta la fecha no están reportadas. 2- Reportar las completas asignaciones de las bandas observadas en sus espectros de infrarrojo y Raman en la fase sólida.

Metodología. Las estructuras teóricas iniciales de la sal 4F-BTFB, la cual se presenta en **Figura 1**, fueron optimizadas en fase gas y en solución acuosa usando el método híbrido B3LYP/6-311++G** con la revisión A.02 del programa Gaussian 09 [5]. La influencia del solvente se evaluó con el método polarizado continuo (IEFPCM) mientras que la energía de solvatación se predijo con el modelo de solvatación universal [6].

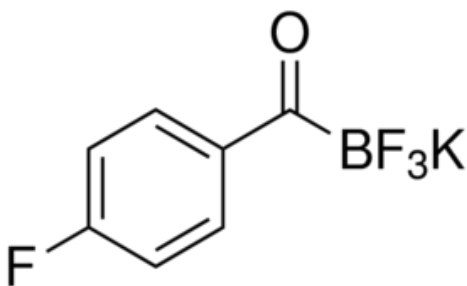


Figura 1. Estructura molecular de la sal 4F-BTFB.

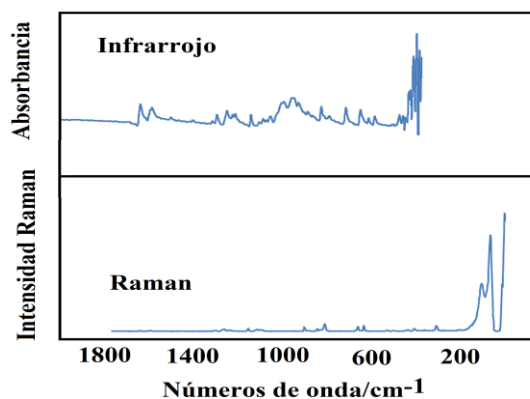


Figura 2. Espectros experimentales de la sal 4F-BTFB.

Para la estructura más estable de la sal en ambos medios se evaluaron las cargas de Mulliken y las poblaciones naturales de las cargas atómicas (NPA), los órdenes de enlace, las energías de estabilización y las propiedades topológicas empleando los programas NBO y AIM2000 al mismo nivel de teoría [7,8]. Además, las reactividades y comportamientos de la sal en ambos medios fueron predichos mediante los cálculos de los orbitales de frontera y de conocidos descriptores globales al mismo nivel de teoría. Asimismo, los espectros vibracionales experimentales, los cuales se presentan en **Figura 2**, fueron comparados con los correspondientes predichos al mismo nivel de teoría. Las coordenadas internas naturales que se usaron para la sal fueron aquellas similares a las reportadas para otras sales de trifluoroborato [2-4]. Los campos de fuerza armónicos se calcularon con la metodología del campo de fuerza mecánico cuántico escalado (SQMFF) y el programa Molvib [9,10].

Resultados. El estudio de la superficie de energía potencial ha revelado la presencia de dos estructuras estables con mínimas energías pero solo una de ellas presenta el mínimo global. Las cargas de Mulliken y NPA cargas sobre algunos átomos resultaron ligeramente diferentes entre ellas y generalmente menores en solución. Los órdenes de enlace y las propiedades topológicas en ambos medios evidenciaron claramente la presencia de una interacción de enlace de hidrógeno C=O---H, tres interacciones iónicas del tipo B---F y otra iónica K---O de diferentes características mientras que los análisis de las energías de estabilización sugiere la alta estabilidad de la sal en fase gas, como comparada con la obtenida en solución acuosa, un resultado similar al observado en otras sales [2-4]. Los estudios mediante la teoría de Bader de átomos en moléculas (AIM) soportan los valores próximos de las densidades electrónicas que presentan las diferentes interacciones predichas mediante los órdenes de enlaces calculados al mismo nivel de teoría. Los cálculos en solución evidenciaron el notable aumento del momento dipolar debido probablemente a la hidratación de la sal por moléculas del solvente mientras que el valor de la energía de solvatación corregida (ΔG_c) teniendo en cuenta la energía vibracional del punto cero (ZPVE) resultó de -81.54 kJ/mol. Estos valores fueron luego comparados con los reportados para sal de hidroxipentanoil-trifluorborato de potasio (-105,82 kJ/mol), 3-furoil-trifluorborato de potasio (-85,65 kJ/mol) e isonicotinoil-trifluorborato de potasio (-100,06 kJ/mol) [2-4]. Las diferencias energéticas entre los orbitales de fronteras, conocida como GAP, fueron también calculados en ambos medios junto con los índices globales de electrofilicidad (ω) y nucleofilicidad (E).

Conclusiones.

- ✓ Se determinaron las estructuras teóricas de la sal 4-fluorbenzoil-trifluorborato de potasio en ambos medios mediante el método híbrido B3LYP/6-311++G**. Sólo para la estructura más estable con simetría C_s se calcularon las cargas atómicas, órdenes de enlace, energías de estabilización y propiedades topológicas.
- ✓ El estudio mediante AIM explica claramente las diferentes interacciones predichas mediante los órdenes de enlace y revela que las características iónicas de los enlaces K---B son diferentes de aquellas obtenidas para el enlace K---O.
- ✓ Las comparaciones entre los valores de energías de solvatación para las diferentes sales de trifluorborato de potasio muestran claramente que la presencia del grupo fluorbenzoil unido al C=OBF₃K reduce el valor de ΔG_c mientras que la presencia de anillos de furano y piridina enlazados a aquel grupo incrementa ΔG_c .



- ✓ La disminución de la reactividad de la sal ($> \text{GAP}$) cuando el medio cambia de fase gas a solución podría ser probablemente explicada por las disminuciones observadas en los índices globales de electrofilicidad y nucleofilicidad en ese medio.
- ✓ Se asignaron los 48 modos normales de vibración predichos para la sal y se determinaron los campos de fuerza armónicos y constantes de fuerza armónicas en ambos medios. Las comparaciones entre los espectros experimentales de infrarrojo y Raman con los correspondientes predichos mostraron una razonable correlación.

Referencias.

- [1] Kamiński y col., *Cryst. Growth Des.* 16 (3) (2016) 1687–1700.
- [2] Iramain y col., *J. Mol. Struct* 1158 (2018) 245-254.
- [3] Iramain y col., *J. Mol. Struct* 1163 (2018) 41-53.
- [4] Iramain y col., *J. Mol. Struct* 1176 (2019) 718-728.
- [5] Tomasi y Persico, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2027-2094.
- [6] Marenich y col., *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6378-6396.
- [7] Gledening y col., NBO 3.1; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin; 1996.
- [8] Biegler-Köning y col., *Comput. Chem.* 22 (2001) 545.
- [9] Rauhut Pulay, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3093-3100.
- [10] Sundius, *Vib. Spectrosc.* 29 (2002) 89-95.

Desarrollo de un modelo *in silico* para el índice de retención de compuestos orgánicos volátiles del café

Cristian Rojas^{1,a}, Pablo R. Duchowicz^{2,a}, Cristhian Cabrera¹,

Piercosimo Tripaldi¹, Eduardo A. Castro²

¹ Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del Azuay, Av. 24 de Mayo 7-77 y Hernán Malo, Cuenca, Ecuador

² Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET, UNLP, Diag. 113 y 64, s/n, 1900 La Plata, Argentina

^a Correspondencia: crojasvilla@gmail.com & pabloducho@gmail.com

Introducción

Hablar del aroma del café, desde un punto de vista químico, sería complejo ya que es una mezcla de diversos compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en diferentes concentraciones. Algunos de estos compuestos se encuentran en el grano de café, mientras que otros se forman durante el proceso de tostado [1]. La búsqueda de los compuestos orgánicos volátiles responsables del aroma del café inicia en 1926 con los estudios llevados adelante por Tadeus Reichstein y Herann Staudinger, quienes lograron identificar 13 compuestos orgánicos volátiles involucrados en el aroma. Esta cifra fue aumentando lentamente con el pasar del tiempo [2].

Las relaciones cuantitativas estructura-propiedad (QSPR) de índices de retención (I) pertenecen a los métodos quimioinformáticos que permiten establecer correlaciones matemáticas entre la estructura química de los VOCs y dicha propiedad. El I se mide mediante cromatografía de gases y permite investigar los mecanismos mediante los cuales se desarrollan las retenciones en la fase móvil [3].

Materiales y Métodos

Para el desarrollo del presente trabajo se ha recopilado una base de datos de índices de retención de VOCs presentes en muestras de café y medidos en la columna polar HP-INNOWAX [4]. Se utilizó la notación lineal de cadena SMILES como representación de la estructura molecular para calcular 18283 descriptores moleculares y huellas dactilares moleculares en los programas Dragon [5] y PaDEL-Descriptor [6]. Posteriormente se utilizó el método de reducción de variables V-WSP [7] para eliminar la presencia de información redundante y/o descriptores no informativos. Seguidamente, se aplicó el método de reemplazo (RM) [8] para la búsqueda de las mejores variables y generar modelos de regresión de mínimos cuadrados ordinarios. El RM se basa en la optimización de la desviación estándar residual (S).

Para efectos de validación del modelo, la base de datos se dividió de acuerdo al método de subconjuntos balanceados (BSM) [9] en grupos de calibración, validación y predicción. Los grupos de calibración y validación se usaron durante la selección de descriptores mediante el RM, mientras que el grupo de predicción se usó para evaluar la capacidad predictiva del modelo QSPR. Adicionalmente, el modelo se sometió a validación interna de dejar-uno-fuera (loo), dejar-varios-fuera (lmo) mediante la exclusión del 20% de moléculas y aleatorización-Y. Finalmente, se definió el dominio de aplicabilidad del modelo *in silico* de acuerdo al valor de influencia (h).

Resultados y discusión

Se utilizaron las notaciones lineales de cadena de los 114 compuestos orgánicos volátiles para calcular 3819 descriptores moleculares de Dragon, 1444 descriptores moleculares y 13020 huellas dactilares moleculares en PaDEL-Descriptor. Posteriormente, se excluyeron descriptores con valores constantes y con valores faltantes, para obtener 4029 descriptores moleculares mediante el método V-WSP usando un valor umbral de correlación de 0.95. Seguidamente, el RM permitió desarrollar modelos QSPR de 1 a 7 descriptores, para lo cual se usaron los conjuntos de calibración y validación con 38 compuestos cada uno. El mejor modelo es aquel constituido por tres descriptores moleculares:

$$I = 376.4 + 613.1 \max HBd + 63.6 nAtomP + 177.8 MLFER_L$$

El modelo presenta buena estabilidad en calibración ($R_{cal}^2 = 0.909$ y $S_{cal} = 138.9$), validación interna loo ($R_{loo}^2 = 0.875$ y $S_{loo} = 144.2$), lmo ($R_{lmo}^2 = 0.846$ y $S_{lmo} = 160.4$) y aleatorización-Y ($R_{rand}^2 = 0.248$ y $S_{rand} = 353.6$). De igual manera, la validación externa confirma una capacidad predictiva aceptable ($R_{pred}^2 = 0.845$ y $S_{pred} = 151.7$).

El análisis del dominio de aplicabilidad establece un valor de influencia límite (h^*) de 0.1579. Al comparar los valores de influencia de los 38 compuestos orgánicos volátiles del grupo de predicción con respecto a este umbral, se establece que todas las predicciones son confiables. Finalmente, los descriptores moleculares incluidos en el modelo QSPR son: índice de estados E máximos para donantes (fuertes) de enlaces de hidrógeno ($\max HBd$), índice del número de átomos en el sistema pi (π) más grande ($nAtomP$) e índice de coeficiente de partición soluto gas-hexadecano ($MLFER_L$).

Conclusiones

Los índices de retención de los compuestos orgánicos volátiles del café recopilados de literatura especializada fueron modelados y predichos mediante un modelo *in silico* de tres descriptores independientes de la conformación. Este estudio confirma que es posible modelar y predecir los índices de retención medidos en la columna polar HP-INNOWAX. Este modelo constituye una herramienta útil para los químicos que se encuentran trabajando en la caracterización del perfil aromático de muestras de café, así como para aquellos investigadores que se encuentran estudiando los mecanismos de retención en fases estacionarias polares.

Referencias

- [1]. González, H. M., González, P. S., & Rosales, R. T. (2011). Café (*Coffea arabica* L.): Compuestos volátiles relacionados con el aroma y sabor. *Unacar Tecnociencia*, 5, 35-45.
- [2]. Grosch, W. (2001). Chemistry III: volatile compounds. *Coffee: recent developments*, 68-89.
- [3]. Kaliszan, R. (2007). QSRR: quantitative structure-(chromatographic) retention relationships. *Chemical reviews*, 107(7), 3212-3246.
- [4]. Viegas, M. C., & Bassoli, D. G. (2007). Utilização do índice de retenção linear para caracterização de compostos voláteis em café solúvel utilizando GC-MS e coluna HP-Innowax. *Química nova*, 30, 2031-2034.



- [5]. Kode srl. (2018). Dragon version 7. Software for molecular descriptor calculation. <http://chm.kode-solutions.net/>.
- [6]. Yap, C. W. (2011). PaDEL-descriptor: An open source software to calculate molecular descriptors and fingerprints. *Journal of computational chemistry*, 32(7), 1466-1474.
- [7]. Ballabio, D., Consonni, V., Mauri, A., Claeys-Bruno, M., Sergent, M., Todeschini, R. (2014). A novel variable reduction method adapted from space-filling designs. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 136: 147-154.
- [8]. Duchowicz, P. R., Castro, E. A., Fernández, F. M., & Gonzalez, M. P. (2005). A new search algorithm for QSPR/QSAR theories: Normal boiling points of some organic molecules. *Chemical Physics Letters*, 412(4-6), 376-380.
- [9]. Rojas, C., Duchowicz, P. R., Tripaldi, P., Pis Diez, R. (2015). QSPR analysis for the retention index of flavors and fragrances on a OV-101 column. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 140: 126-132.

THERMOLYSIS REACTION OF 3,6-DIBUTANAL-1,2,4,5-TETROXANE.

Alexander G. Bordón¹, Andrea N. Pila¹, Mariela I. Profeta¹, Maria J. Jorge¹, Lilian C. Jorge¹, Jorge M. Romero¹, Nelly L. Jorge¹.

¹ Laboratorio de Investigaciones en Tecnología Ambiental, Área de Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad del Nordeste, Av. Libertad 5460. (3400) Corrientes, Argentina
e-mails: nelly.jorge@gmail.com

Introducción

Los peróxidos orgánicos derivados de acetona y aldehídos (tetroxanos) se han estudiado ampliamente por varios investigadores. [1-3] La ruptura homolítica del enlace peroxídico (O-O), es el detonante para explicar su inusual reactividad. [4-5] La reacción de termólisis de 1,2,4,5 tetroxano [6] y derivados [7] se estudió computacionalmente a nivel de funcional de la densidad (DFT). En este trabajo, la reacción de termólisis del 3,6-dibutanal-1,2,4,5-tetroxano (**DBDP**) se investiga computacionalmente en posiciones axiales-axiales. Se realizaron cálculos DFT con el funcional BHANDHLYP con la base 6-311 + G **, para los puntos críticos (CP) de los caminos de reacción postulados en las superficies de energía potencial (PES) de los estados singulete y triplete. Los puntos de cruce y el acoplamiento de espín órbita se han determinado a nivel CASSCF.

Metodología

Los cálculos fueron realizados usando el método del funcional de la densidad (DFT), con la base 6-311+G**y el funcional de correlación-intercambio BHandHLYP para determinar los puntos críticos del PES de la reacción de termólisis. Se utilizó el programa GAUSSIAN 09. Los Puntos Críticos de la superficie potencial (PES') fueron localizados usando el método de Berny y las estructuras de transición (TS') se localizaron con la ayuda del método de Eigenvalue Following. Mínimos y TS' se caracterizaron por las frecuencias armónicas vibracionales. Para calcular las energías relativas, a las energías totales se les sumo ZPE. Las contribuciones del acoplamiento spin-órbita se calcularon en CASSCF(10,10) / 6-311+ G**, considerando dos estados electrónicos:

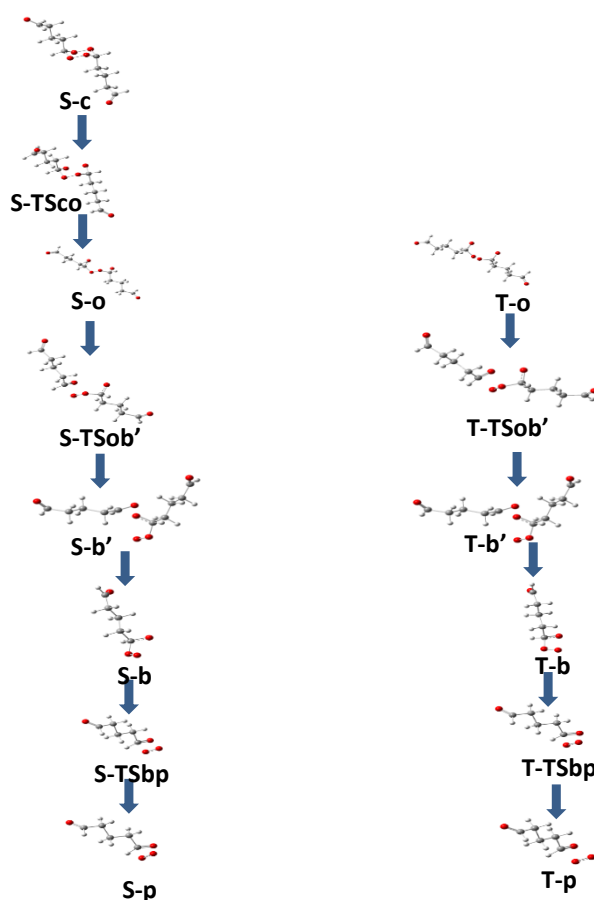
- (i) una configuración electrónica del estado singulete (S) ¹(4π)
- (ii) una configuración electrónica de estado triplete (T) ³(3π)

Resultados y discusión

En un primer paso, uno de los enlaces peróxido se rompe, produciendo una estructura abierta dirradical (**o**) y, después de un mecanismo en etapas, se obtienen dos moléculas de glutaraldehído y oxígeno molecular, como productos finales. La reacción comienza en el estado de singulete, y se alcanza una estructura **o**. Un punto de cruce es encontrado en el estado singulete, **o**, que se cruza al estado triplete, y los siguientes pasos en la ruta de reacción siguen por el estado triplete, que resulta ser una reacción exotérmica. Esquema 1.

Al realizar el análisis del mecanismo propuesto para la reacción de descomposición térmica del **DBDP**, se determinó que la ruptura del enlace C-O fue la etapa limitante de la velocidad de reacción, cuya energía de activación es de 16.81 kcal / mol, que al comparar con la etapa de limitante de la velocidad de reacción del tetroxano (26.9 kcal

/ mol, [6]), es mucho menor, llegando a la conclusión que el **DBDP** es mucho más explosivo que el tetroxano.



Esquema 1. Estructuras del PES del estado singlete y triplete.

En las tablas 1 y 2 se muestran las energías de cada punto del mecanismo propuesto para ambos estados singlete y triplete. Un proceso no adiabático ocurre entre las dos multiplicidades PES distintas. Las energías relativas (ΔE) de los puntos críticos en el estado-S- y T-PES en la termólisis del 1,2,4,5-tetroxano y tres derivados sustituidos son comparados en las tablas 1 y 2. Las primeras etapas de la reacción son bastante constantes en todos los compuestos Sin embargo, ΔE de S y T-Tob disminuye del tetroxano al sustituido con butanal, siendo más bajo que la etapa limitante de la velocidad de la reacción en el estado triplete que en el singlete.

Tabla 1. Energías relativas (ΔE) de los puntos críticos en el S-PES en la termólisis del tetroxano y tres tetroxanos sustituidos.

Estructura	ΔE_{tetrox}	$\Delta E_{\text{mtetrox-ax}}$	$\Delta E_{\text{ax-ax}}$	
			Dimethyl	Dibutanol
c	0,00	0,00	0,00	0,00
TS_{co}	16,07	16,44	16,82	16,44
o	8,81	9,33	9,89	10,13
TS_{ob'}	29,88	30,08	27,18	26,94
	(26,90) ^a	(20,76) ^a	(17,29) ^a	(16,81) ^a
b'	4,26	4,79	1,37	10,41
b	0,00	0,00	0,00	0,00
TS_{bp}	13,88	11,75	11,75	11,50
p	5,69	-29,01	-29,04	-35,66

^a Diferencia de energía con respecto al punto o

Tabla 2. Energías relativas (ΔE) de puntos críticos en T-PES en la termólisis del tetroxano y tres tetroxanos sustituidos

Estructura	ΔE_{tetrox}	$\Delta E_{\text{mtetrox-ax}}$	$\Delta E_{\text{ax-ax}}$	
			Dimethyl	Dibutanol
o	0,00	0,00	0,00	0,00
TS_{ob'}	25,80	17,37	17,13	16,61
b'	-4,81	-5,50	-11,63	-11,81
b	0,00	0,00	0,00	0,00
TS_{bp}	9,63	7,85	7,85	9,04
p	-36,32	-40,91	-40,95	-45,91

Conclusiones

La reacción de termólisis en fase gaseosa del **DBDP** muestra al menos dos mecanismos en etapas en el estado S y T, todos ellos alcanzando productos exotérmicos, pero, como consecuencia de un punto de cruce en **o**, la reacción sigue a través del T-PES. Siendo el mecanismo más exotérmico. S y T-Tob 'son los pasos que limitan la velocidad de la reacción.

Referencias

- [1] M. B. Reguera, S. G. Frette, J. M. Romero, N. L. Jorge, E. A. Castro. The Betham Science Newsletter ,BenSci, 4(1) (2012) 1-4.
- [2] S. A. I. Cazut, E. H. Ramírez Maisuls, M. R. Delfino, J. M. Romero, N. L. Jorge, E. A. Castro. Russian Journal of General Chemistry, 79(10) (2009) 2187–2190.
- [3] A. N. Pila, M. I. Profeta, J. M. Romero, N. L. Jorge, E. A. Castro. International Journal of Chemical Modeling, 4 (4) (2012) 5-10.
- [4] J. C. Oxley, J. L. Smith, H. Chen H. Propellants Explos Pyrotech 27 (2002) 209–216
- [5] Adam W Peroxide chemistry: mechanistic and preparative aspects of oxygen transfer. Wiley-VCH, Weinheim. 2000.
- [6] N. L. Jorge, J. M. Romero, A. Grand, and A. Hernández-Laguna, Chemical Physics 393 (2012) 37.
- [7] M. I. Profeta, J. M. Romero, N. L. Jorge, A. Grand, and A. Hernández-laguna, J. Mol. Model, 20 (2014) 2224.

MODELO DE LA SÍNTESIS CATALIZADA DE CARBONATO DE GLICEROL EMPLEANDO REDES NEURONALES ARTIFICIALES

Dolores M. Álvarez, Rocío Jiménez, Nancy F. Bálsamo, Mario R. Modesti, Mónica E. Crivello

Centro de Investigación y Tecnología Química/Facultad Regional Córdoba/Universidad Tecnológica Nacional. Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria. Córdoba, Argentina. CP. 5016ZAA. E-mail: dalvarez@frc.utn.edu.ar

Introducción: El glicerol es generado en grandes cantidades y requiere ser transformado en derivados de alto valor añadido [1]. Este compuesto contiene una estructura multifuncional, lo que lo convierte en un elemento esencial para la síntesis de derivados valiosos, mediante procesos catalíticos [2], tal el caso de la síntesis del carbonato de glicerol (CG) [3]. Si bien existen varias vías de obtención de este compuesto, la transesterificación entre el glicerol y alquil carbonatos catalizada por óxidos metálicos mixtos derivados de hidróxidos dobles laminares (HDL) resulta prometedora, dados los elevados porcentajes de conversión obtenidos y las características ambientalmente benignas del proceso. Los HDL son nanoarcillas aniónicas con estructura laminar constituida por capas de hidróxidos de fórmula general $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot nH_2O$, donde M(II) y M(III) representan iones metálicos di- y trivalente, como Mg y Al, mientras que el anión carbonato se ubica en el espacio interlaminar para compensar las cargas. La actividad de los sitios básicos de estos catalizadores puede ser incrementada incorporando un tercer metal, como el Cs. Por otro lado, los modelos empíricos basados en Redes Neuronales Artificiales (RNA) han ganado aceptación debido a su capacidad de estimación, incluso disponiendo de escasos datos [4]. Las redes con estructura *backpropagation* son la más aplicadas para el modelado de procesos químicos [5]. Dado que para el año 2020 se espera la introducción de más de tres millones de toneladas de glicerol en el mercado como consecuencia de la industria del biodiesel [1], la posibilidad de disponer de un modelo que contribuya a mejorar el proceso de obtención de CG es de interés. El objetivo del estudio es desarrollar un modelo matemático por medio de RNA para caracterizar la relación entre el porcentaje de conversión del glicerol y el de rendimiento de CG, empleando catalizador con 10 y 25% de Cs.

Metodología: La reacción se llevó a cabo un reactor continuo. Los reactivos carbonato de dimetilo y glicerol se mezclaron en una relación molar constante de 3:1. Una vez que la mezcla de reactivos en agitación alcanzó los 75°C se añadió el catalizador (5% en peso con respecto a la masa de glicerol). Los porcentajes molares de Cs incorporado en la fueron de 10 y 25%, con respecto a los moles de Mg en el material. El glicerol y CG se identificaron mediante espectroscopia infrarroja. Se registraron los espectros de las mezclas de reacción a diferentes tiempos. La intensidad de las bandas representativas fueron a 923 cm^{-1} para el glicerol (reactivo limitante) y a 1785 cm^{-1} para el CG. Así se pudo obtener el porcentaje de conversión molar del glicerol y la masa de carbonato producido. Para seleccionar el modelo que mejor represente la dinámica de la reacción se estudiaron diferentes configuraciones neuronales con estructura *backpropagation*, utilizando *Neural Network* de Matlab®. Como entrada se consideró a la matriz de datos compuesta por el porcentaje molar de conversión del glicerol correspondiente a las 3,5 h

de duración del proceso. La salida incluyó la masa de carbonato de glicerol generada, calculándose como el producto entre los moles de glicerol consumidos y la masa molar del carbonato de glicerol, considerando la relación estequiométrica 1/1 entre ambos. Se propuso una interpolación de ambas variables empleando *splines* (aproximación de valores intermedios mediante polinomios de bajo orden), para disponer de mayor información para el modelado. Para evaluar los resultados se consideraron el menor error cuadrático medio, la similitud en la evolución de los errores de validación y simulación y la inexistencia de sobre-aprendizaje de las redes.

Resultados: Para la selección del modelo más adecuado, se evaluaron las RNA según los indicadores previstos. La red que demostró mayor habilidad está constituida por una capa oculta con 10 neuronas con función de transferencia sigmoidea y función de transferencia lineal de salida. Este modelo es capaz de reproducir el experimento, en cuando a la relación entre el porcentaje molar de conversión del glicerol y la masa de CG obtenido, para la reacción catalizada por óxidos mixtos derivados de HDL, con incorporación de 10 y 25% de Cs, respectivamente. Al comparar las salidas generadas por ambos modelos se observó un crecimiento entre los parámetros relacionados (porcentaje molar de conversión del glicerol y la masa de CG obtenido) a través del tiempo. También se evidenció una mayor relación entre dichos parámetros, mediante el catalizador con 25% de Cs, hasta aproximadamente el 30% de conversión del glicerol. Para valores de conversión superiores al 30%, los mayores valores de masa de carbonato de glicerol se manifestaron a partir del empleo de catalizador con 10% de Cs incorporado.

Conclusiones: Se desarrolló una RNA que representa la relación entre el porcentaje de conversión del reactivo glicerol y la masa de carbonato de glicerol obtenido, a lo largo del tiempo. Dicha red manifestó capacidad para representar el experimento catalizado por óxidos metálicos mixtos derivados de HDL, con 10 y 25% de Cs agregado. A partir de la comparación de los modelos generados se evidenció mayor relación entre la masa de carbonato de glicerol obtenido y el porcentaje de conversión del glicerol empleado, a partir del catalizador adicionado con 25% de Cs, hasta aproximadamente la primera hora de reacción. Con posterioridad, la mayor relación se manifestó para la reacción en la cual se empleó catalizador adicionado con 10% de Cs.

Referencias

- [1] Liu, J., Li, Y., Zhang, J., He, D. (2016). Applied Catalysis A: General, 513, 9-18.
- [2] Bálamo, N., Sapag, K., Oliva, M., Pecchi, G. Eimer, G., Crivello, M. (2017). Catalysis Today, 279 (2) 209-216.
- [3] Liu, Z., Wang, J., Kang, M., Yin, N., Wang, X., Tan, Y., Zhu, Y. (2015). Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21, 394-399.
- [4] Rocabruno-Valdés, C., Ramírez-Verduzco, L.F., Hernández, J. (2015). Fuel, 147, 9-17.
- [5] Nagy, Z. (2007). Chemical Engineering Journal, 127, 95-109.

**ROL DE LA INTERFASE Cu–CeO₂ EN LA REACCIÓN DE WATER-GAS SHIFT:
ESTUDIO DFT+U**

Agustín Salcedo, Beatriz Irigoyen*

Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química. Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, C1428EGA Buenos Aires, Argentina.

CONICET–Universidad de Buenos Aires. Instituto de Tecnologías del Hidrógeno y Energías Sostenibles (ITHES). Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, C1428EGA Buenos Aires, Argentina.

*asalcedo@fi.uba.ar

Introducción

La creciente demanda energética ha motivado el interés en reactores de reformado de tamaño reducido para la producción de hidrógeno y su empleo en celdas de combustible vehiculares. La reacción Water-Gas Shift (WGS: $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$) permite disminuir el contenido de CO de la corriente de reformado, cumpliendo un rol clave para evitar el envenenamiento del ánodo de la celda [1].

La reacción WGS es exotérmica y reversible: está limitada por el equilibrio y la cinética a altas y bajas temperaturas, respectivamente [2]. Los catalizadores tradicionales son poco activos y requieren reactores de volumen elevado [3], por lo que se necesitan nuevos materiales con características superiores.

El sistema cobre/óxido de cerio (Cu/CeO₂) se considera muy promisorio por su bajo costo y excelente desempeño [4,5]. Numerosos trabajos destacan la bifuncionalidad de los catalizadores para WGS, en los que el metal y el soporte óxido contribuyen al mecanismo de reacción [6]. La interfase metal-óxido también ha sido identificada como potencial sitio activo en diversos sistemas catalíticos [7,8].

El mecanismo de WGS depende fuertemente del catalizador y las condiciones de reacción, y aún no ha sido totalmente identificado para el sistema Cu/CeO₂. Entonces, resulta de interés modelar este sistema y estudiar la adsorción de reactivos y la estabilidad de posibles intermediarios de reacción.

La estructura de los sistemas Cu/CeO₂ depende del método de síntesis [9]. Al prepararlos por impregnación, se encuentran nanopartículas de Cu de 2–6 nm adsorbidas sobre el soporte [10,11]. Sin embargo, las principales características de la interfase nanopartícula/óxido pueden modelarse empleando clústeres de pocos átomos de Cu [12].

En este trabajo se realizaron cálculos DFT para estudiar la adsorción de reactivos y formación de intermediarios de la reacción de WGS sobre un clúster Cu₄ piramidal adsorbido sobre CeO₂(111).

Metodología y modelo de la superficie

Se efectuaron cálculos DFT con el programa VASP [13,14], bajo la aproximación GGA, y empleando el funcional de intercambio-correlación PBE [15]. Se consideraron electrones de valencia: Ce(5s²5p⁶6s²5d¹4f¹), Cu(3p⁶3d¹⁰4s¹), O(2s²2p⁴), C(2s²2p²) e H(1s¹); y se trató a los electrones *core* con la aproximación PAW [16,17]. Se utilizó una base de ondas planas con una energía de corte de 480 eV. Se generaron 3x3x1 puntos k con Monkhorst-Pack [18]. Las posiciones atómicas fueron relajadas hasta converger las fuerzas a 0,02 eV/Å. Se introdujo la corrección de Hubbard de acuerdo al formalismo

de Dudarev [19] empleando $U=5,0$ eV para Ce(4f). Los estados de oxidación se determinaron usando el método de Bader [20,21].

La superficie $\text{CeO}_2(111)$ se representó en un slab de 9 capas terminado en oxígeno, empleando una expansión 3×3 de la celda unidad superficial, y con un vacío de 18 \AA para evitar interacciones con las réplicas. Sobre esta superficie se adsorbió un clúster de Cu tetraédrico, el más estable de acuerdo a bibliografía [12] (fig.1). Las energías de adsorción de reactivos e intermediarios se calcularon respecto a CO y H_2O en fase gas.

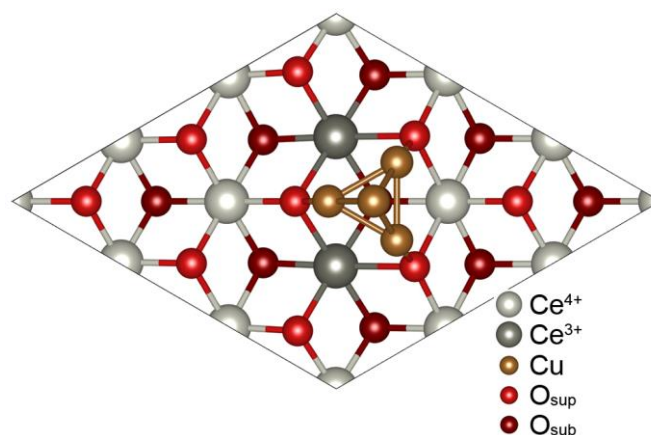


Figura 1. Modelo de la superficie Cu/ $\text{CeO}_2(111)$.

Resultados y discusión

La adsorción del clúster Cu_4 sobre $\text{CeO}_2(111)$ produce una transferencia de carga hacia el soporte, reduciéndose dos iones Ce: $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. En la configuración de menor energía, los iones Ce^{3+} se localizan vecinos al clúster (fig.1). El átomo de Cu apical es esencialmente Cu^0 (carga Bader: 17,0 electrones); mientras que los iones Cu de la base quedan cargados positivamente ($\text{Cu}^{\delta+}$: 16,7 electrones). El clúster piramidal reproduce el Cu^0 presente en nanopartículas de mayor tamaño [11], permitiendo además estudiar la interfase Cu– CeO_2 .

La molécula de CO se adsorbe preferencialmente sobre Cu^0 , ver fig. 2 (1), con $\Delta E = -1,21$ eV. Este valor es superior al reportado para Cu(111), de $-0,96$ eV en sitios fcc/hcp [22]; indicando que el Cu apical es más reactivo que la superficie metálica. La adsorción en la base o en posiciones *bridge*_{Cu–Cu} es más débil (2–4).

En buen acuerdo con bibliografía [12], H_2O se adsorbe en la interfase Cu–O elongando un enlace O–H, con $\Delta E = -0,82$ eV (5). Al completarse la disociación, H se enlaza a oxígeno superficial, mientras que OH permanece adsorbido en el clúster (6), liberando $0,50$ eV. La adsorción de H_2O sobre Cu apical (7) es más débil ($\Delta E = -0,71$ eV).

Al adsorber simultáneamente CO y H₂O en sus sitios preferenciales, la energía resulta de -2,05 y -2,22 eV con H₂O molecular (8) y disociada (9), respectivamente. Con H₂O molecular, la energía coincide con la suma de las ΔE de CO y H₂O determinadas previamente, sugiriendo que no hay interacción significativa entre adsorbatos. Por el contrario, al disociarse H₂O se manifiesta un efecto repulsivo.

El grupo carboxilo más estable ($\Delta E = -2,14$ eV) adopta una configuración bidentada, con enlaces O-Cu(apical) y C-Cu(de la base) (10). Se encontró también un carboxilo monodentado enlazado a Cu apical (11), pero considerablemente menos estable ($\Delta E = -1,55$ eV). En ambos casos la energía es mayor que en (9), indicando que la formación de carboxilos es levemente endotérmica o está desfavorecida.

Por el contrario, el formiato adopta una configuración bidentada a través de enlaces O-Cu con Cu apical y de la base (12). La energía del formiato es -2,80 eV, siendo el más estable de los intermediarios estudiados.

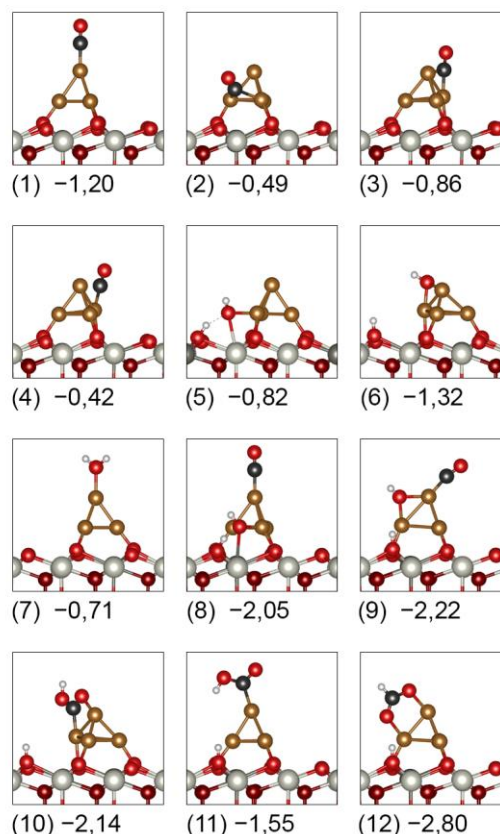


Figura 2. Configuración geométrica de los adsorbatos. Energías en eV.

Conclusiones

En el contexto de la reacción WGS, se estudiaron la adsorción de CO y H₂O sobre un clúster piramidal Cu₄ depositado sobre CeO₂(111), y la estabilidad de formiatos y carboxilos adsorbidos sobre dicho clúster.

Los cálculos indican que CO se adsorbe preferencialmente sobre un sitio apical, mientras que H₂O se adsorbe en la interfase y se disocia sobre oxígeno superficial, absorbiéndose OH en el clúster.

Respecto a los intermediarios, el formiato resulta más estable que el carboxilo. Asimismo, la formación de carboxilo desde CO y H₂O coadsorbidos es endotérmica, mientras que la de formiato es exotérmica.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la Universidad de Buenos Aires (UBACyT-20020150100095BA) y ANPCyT (PICT-2015-2135). El tiempo de cálculo en Tupac fue provisto por el Centro de Simulación Computacional (CSC) - CONICET. A. Salcedo agradece a la FIUBA por la beca doctoral Peruilh.



Referencias

- [1] S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2651.
- [2] C. Ratnasamy, J.P. Wagner, *Catal. Rev.* 51 (2009) 325–440.
- [3] D.-W. Jeong, H.-S. Na, J.-O. Shim, W.-J. Jang, H.-S. Roh, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3706–3713.
- [4] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 64 (1996) 283–294.
- [5] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B Environ.* 27 (2000) 179–191.
- [6] D. Grenoble, *J. Catal.* 67 (1981) 90–102.
- [7] M.M. Kauppinen, M.M. Melander, A.S. Bazhenov, K. Honkala, *ACS Catal.* 8 (2018) 11633–11647.
- [8] G. Kumar, E. Nikolla, S. Linic, J.W. Medlin, M.J. Janik, *ACS Catal.* 8 (2018) 3202–3208.
- [9] Z. Yang, Q. Wang, S. Wei, D. Ma, Q. Sun, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14891–14899.
- [10] J.A. Rodriguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez, *Angew. Chemie Int. Ed.* 46 (2007) 1329–1332.
- [11] S.Y. Yao, W.Q. Xu, A.C. Johnston-Peck, F.Z. Zhao, Z.Y. Liu, S. Luo, S.D. Senanayake, A. Martínez-Arias, W.J. Liu, J.A. Rodriguez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 17183–17195.
- [12] Z. Yang, L. Xie, D. Ma, G. Wang, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6730–6740.
- [13] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169–11186.
- [14] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558–561.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [16] G. Kresse, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 1758–1775.
- [17] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953–17979.
- [18] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [19] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B.* 57 (1998) 1505–1509.
- [20] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* 1991, 91, 893–928.
- [21] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, *Comput. Mater. Sci.* 36 (2006) 354–360.
- [22] A.A. Gokhale, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1402–1414.

**SIMULACIÓN MATEMÁTICA DE LA REACCIÓN DE OBTENCIÓN DE
MONOGLICÉRIDOS, A PARTIR DE GLICEROL**

Dolores M. Álvarez, Matías Contreras, Nancy F. Bálsamo, Mario R. Modesti, Mónica E. Crivello

Centro de Investigación y Tecnología Química/Facultad Regional Córdoba/Universidad Tecnológica Nacional. Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria. Córdoba, Argentina. CP. 5016ZAA. E-mail: dalvarez@frc.utn.edu.ar

Introducción: Debido a la producción creciente del biodiesel, existe un excedente de glicerol [1]. Una posible alternativa para su revalorización es la transesterificación para producir monoglicéridos, empleando óxidos derivados de Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) modificados con Li, como catalizadores. En la reacción también se obtienen diglicéridos, en ocasiones triglicéridos, y metanol como productos. En este sentido, resulta de interés la generación de modelos del proceso, a los fines de disponer de herramientas para estimar resultados, disminuyendo tiempos y costos de ensayos. Así, el objetivo del trabajo fue simular matemáticamente el proceso de obtención de monoglicéridos, a partir de los reactivos glicerol y estearato de metilo, en base a estudios experimentales.

Experimental: Los datos para la simulación se obtuvieron mediante la reacción de transesterificación catalizada entre el estearato de metilo y el glicerol, en un reactor batch. A éste se acopló una corriente de nitrógeno para desplazar al metanol producido. La temperatura de reacción fue 220 °C, con una relación molar de reactivos (glicerol: estearato de metilo) de 6:1 y 3% de catalizador, con respecto a la masa de reactivos. Si bien el tiempo de reacción fue de 7 horas, se tomaron muestras parciales en tiempos intermedios (13 muestras) y se interpolaron los valores comprendidos entre recolección de muestras sucesiva mediante la aplicación Matlab R2016b. Luego del estudio del mecanismo de la reacción de interés, como así también de la cinética de reacciones similares al proceso investigado [2], se adoptó el mecanismo de Hinshelwood- Langmuir abocado a Catálisis Heterogénea [3] para la generación del modelo. Las ecuaciones diferenciales obtenidas se adaptaron simultáneamente a los valores experimentales por medio de un ajuste múltiple no lineal para la convergencia de los parámetros, empleando la herramienta informática Micromath Scientist 3.0. Contando con los parámetros cinéticos de reacción, se simuló el proceso a través de la aplicación PTC Mathcad 15.0.

Resultados: Inicialmente se plantearon las reacciones elementales del mecanismo de reacción:





Donde [GLI] representa la especie glicerol; [*] los sitios catalíticos disponibles; [GLI*] las especies intermedias formadas por la adsorción del glicerol sobre el catalizador (especie catalíticamente activa); [EST] estearato; [MG] los monoglicéridos; [MG*] especie intermedia formada por la adsorción del MG sobre el catalizador; [DG] diglicéridos; [DG*] especies intermedia formada por la adsorción de DG sobre el catalizador y [ME] el metanol. Las hipótesis y suposiciones que sustentan el modelo fueron: a) MG, DG: únicos productos de reacción; b) MG son productos primarios de la reacción y DG son secundarios; c) El glicerol interacciona fuertemente sobre los sitios básicos del tipo O⁻² de la superficie del catalizador, simbolizado por (*). El estearato interactúa sobre el sitio ácido de Lewis de los metales del catalizador; d) Las etapas elementales de adsorción del glicerol y desorción de productos están en equilibrio; e) Las etapas elementales correspondientes a las reacciones químicas superficiales de formación de MG y DG, son las limitantes de la velocidad de reacción; f) La concentración de metanol es despreciable; g) El Glicerol se adsorbe sobre la superficie del MgO con mayor intensidad que los productos [2]. Las constantes K₁; K₃ y K₄ representan las constantes de equilibrio de adsorción del GLI, MG y DG, respectivamente. Suponiendo que la etapa de reacción 2 y 4 son las controlantes de reacción (ecuaciones 2 y 4), se obtienen las expresiones de la velocidad de reacción derivadas del mecanismo Langmuir- Hinshelwood (ecuaciones 6 y 7);

$$r_2 = \frac{k_3 K_1 [GLI][EST]}{1 + K_1 [GLI]} \quad (6)$$

$$r_4 = \frac{k_7 K_3 [MG][EST]}{1 + K_1 [GLI]} \quad (7)$$

Para expresar las velocidades de aparición y desaparición de los componentes, se establecen una serie de ecuaciones diferenciales (8 a 11) relacionadas con las velocidades de cada reacción (ecuaciones 6 y 7). El parámetro 5,962 (ecuación 8) surge del balance de masa de las especies involucradas en el sistema de reacción.

$$\frac{d[GLI]}{dt} = - 5.962 r_2 \quad (8)$$

$$\frac{d[EST]}{dt} = - r_2 - r_4 \quad (9)$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = r_2 - r_4 \quad (10)$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = r_4 \quad (11)$$

Los valores de los parámetros cinéticos determinados mediante el ajuste del modelo propuesto, fueron: $K_1=0,015034$ L/mol, $K_3=5,9328 \times 10^{-6}$ L/mol; $k_3=0,019868$ L.(g catalizador.)⁻¹ min y $k_7=50$ L.(g catalizador.)⁻¹ min. En la figura 1 se representa la evolución de la reacción en función del tiempo obtenida en la simulación. Se puede observar el consumo del estearato de metilo (rojo) la generación de monoglicéridos (azul) como producto principal y de diglicéridos (verde) como producto secundario. La gráfica obtenida es la característica a una cinética de segundo orden.

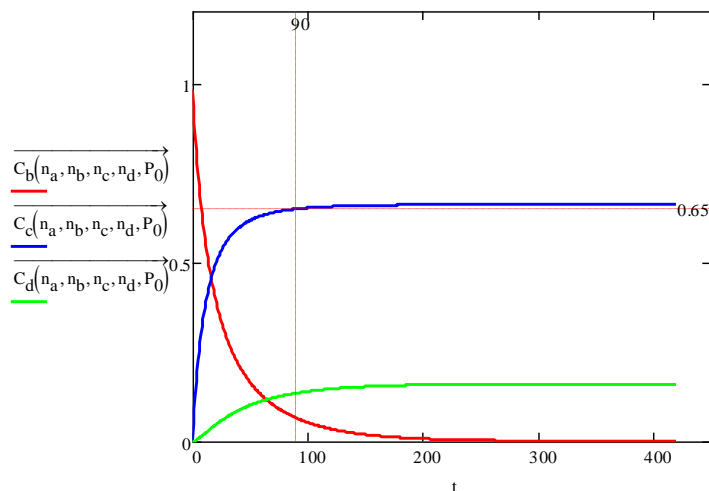


Figura 1: Simulación de reacción de glicerol en reactor batch.

Conclusiones: El estudio sobre la reacción de obtención de monoglicéridos y diglicéridos, a partir de estearato de metilo y glicerol y catalizada por óxidos mixtos modificados con Li, permitió la simulación matemática y el desarrollo del modelo cinético, mediante el uso de programas computacionales específicos. La cinética de la reacción fue descrita mediante un modelo del tipo Langmuir- Hinshelwood, evidenciándose curvas características de reacciones de segundo orden.

Referencias

- [1] Bálsamo, N., Mendieta, S., Oliva, M., Eimer, G. Crivello, M. (2012) *Procedia Mat. Sci.*, 1, 506-513
- [2] Ferretti, C.A., Fuente, S., Ferullo, R., Castellani, N., Aspetegua, C.R., Di Cosimo J.I. (2012) *Appl, Cat. A: Gen.* 413-414: 322-331.
- [3] Caballero, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea.* Universidad Nacional de Colombia, Colombia, 133-139.

Modelado in silico de los efectos secundarios gastrointestinales de diversos tipos de fármacos antidoloríficos y antiinflamatorios

Piercosimo Tripaldi¹, Johan Radax², Cristian Rojas¹, Andrés Pérez¹, Agustín Sparer²

¹ Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del Azuay, Av. 24 de Mayo 7-77 y Hernán Malo. Apartado Postal 01.01.981. Cuenca, Ecuador

² Facultad de Medicina, Universidad del Azuay, Av. 24 de Mayo 7-77 y Hernán Malo. Apartado Postal 01.01.981. Cuenca, Ecuador

* Autor para correspondencia: tripaldi@uazuay.edu.ec

Introducción

Las relaciones cuantitativas estructura-actividad (QSARs) fueron propuestas por Hansch y Fujita (Hansch et al. 1962) y constituye una metodología aplicada en diferentes campos de investigación, particularmente la química medicinal. Este estudio aspira a crear un modelo que relacione las características moleculares de los antiinflamatorios, analgésicos y anestésicos, representadas por sus descriptores moleculares con los efectos adversos gastrointestinales. El modelo obtenido permite predecir si una nueva molécula tendrá efectos adversos severos o menos.

Materiales y Métodos

Las moléculas de los fármacos se obtuvieron de la base de datos SIDER 4.1 (Khun et al.). Para cada molécula se han obtenido el número de registro CAS y la notación lineal de cadena SMILES de PubChem (PubChem 2018). Los efectos adversos recopilados se transformaron en formato MEDRA (ICH 2015) para garantizar su estandarización. Como valores representantes de las intensidades del efecto adverso se utilizaron el porcentaje de usuarios que experimentaron el efecto. Adicionalmente se pesaron los valores por un factor 5 si los efectos secundarios eran graves y 10 para los preocupantes. Este criterio ha sido propuesto por los autores por falta de referencias en literatura. Posteriormente, se calcularon 660 descriptores moleculares independientes de la conformación en el programa Dragon versión 7 (Kode 2013).

Las actividades adversas reportadas de los fármacos se dividieron en dos clases: inactiva (clase 1) y activa (clase 2). Para efectos de validación externa, la base de datos de 60 fármacos se ha dividido en grupos de calibración con 36 y predicción con las restantes 24.

El umbral de separación entre las dos clases se ha optimizado de forma secuencial partiendo de valores arbitrario y modificándolos con el algoritmo de optimización SIMPLEX de acuerdo con Shavers et al. (1979), hasta alcanzar el modelo que tenga el mayor valor de la tasa de aciertos (NER) en test set externo. La base de datos final se ha dividido en dos grupos: calibración sobre el cual se construyó el modelo y validación externa para la validación del modelo obtenido. La partición se realizó en forma casual respetando la numerosidad de las clases con un utilitario MATLAB implementado por los autores.

El grupo de calibración se ha usado para el desarrollo del modelo mediante el método de clasificación no paramétrico N3 (Todeschini et al. 2015) acoplado con algoritmos genéticos según Leardi et al. (1998) para la selección de descriptores. N3 es un método que considera durante la clasificación la contribución de todos los objetos en el espacio multidimensional, ponderados por una contribución de acuerdo a la cercanía del objeto a clasificar. Los parámetros de calidad utilizados para el modelo de clasificación son la tasa de aciertos (NER), la sensibilidad (S_n), especificidad (S_p) y precisión (P_r) de las clases (Ballabio et al. 2009).

Resultados y discusión

Los Algoritmos genéticos acoplados con el método N3 permitieron la selección de un modelo óptimo de cinco descriptores, los cuales se detallan en la Tabla 1. Este modelo se obtuvo con un alfa óptimo de 1.5 y presenta buena estabilidad en calibración ($NER_{cal} = 0.79$) y en validación cruzada ($NER_{cv} = 0.77$). La sensibilidad, la especificidad y la precisión para la clase 2 (activa) se presentan en la Tabla 2.

Tabla 1. Detalle de los descriptores moleculares para el modelo N3 obtenido por algoritmos genéticos

Nombre	Descripción
GATS6e	Autocorrelación de Geary cada 6 enlaces ponderada por la electronegatividad de Sanderson
F06[O-O]	frecuencia de pares O - O a distancia topológica de 6 enlaces
nOHt	número de alcoholes terciarios (-OH)
C-011	Átomos de C unidos a tres grupos funcionales cualesquiera y a un átomo electronegativo
CATS2D_02_LL	CATS2D Lipofílico - Lipofílico a desplazamiento 02

Posteriormente, el modelo se ha aplicado para predecir la clase de los fármacos del grupo de predicción, para de esta manera medir la capacidad predictiva del mismo ($NER_{pred} = 0.67$). Los resultados indican una variación baja entre la calibración y la predicción, por lo que el modelo QSAR obtenido es válido.

Tabla 2. Parámetros de calidad de clasificación para los fármacos activos (clase 2)

	Sn	Sp	Pr
Calibración	0.91	0.78	0.67
Validación cruzada	0.78	0.88	0.64
Predicción	0.33	1	1

El análisis de los descriptores involucrados en el modelo N3 refleja que GATS6e que cada seis enlaces existen una electronegatividad similar y que tiene valores más cercanos a cero para las moléculas de la clase 1, mientras que para la clase 2 los valores son más negativos. Los valores de los descriptores *F06[O-O]*, *nOH-t* y *C-011* son poco diferentes para ambas clases. El descriptor *CATS2D_02* indica el grado de interacción entre dos grupos lipofílicos a una distancia de dos enlaces y presenta valores más bajos para las moléculas menos activas que las más activas. En consecuencia, describen principalmente las interacciones liofílicas y lipófilas entre el receptor y el ligando.

Conclusiones

El modelo calculado presenta una calidad aceptable en la predicción de los efectos adversos sobre el sistema gastrointestinal por lo que resulta ser un instrumento útil para realizar predicciones *in silico* del efecto secundario de fármacos comerciales, para los cuales no existen valores reportados de dicha actividad.

Referencias

- 1 Hansch,C., Maloney, P.P., Fujita,T., Muir, R.M.,(1962) Correlation of Biological Activity of Phenoxyacetic Acids with Hammett Substituent Constants and Partitions Coefficients, Nature 194(4824), 18-180.<https://doi.org/10.1038/194178b0>



- 2 Khun, M., Letunic, I., Jensen, L.J., Bork, P. (2015). SIDER 4.1: Browse drug by ATC hierarchy. [Http://sideeffect.embl.de/drugs/](http://sideeffect.embl.de/drugs/)
- 3 PubChem Bioassay Database (2018). National Center of Biotechnology Information
- 4 MedDRA Desktop Browser (2015) Version Beta 4.0.0.97 <https://www.meddra.org/browsers>
- 5 Kode (2013) DRAGON 7 https://chm.kodesolutions.net/products_dragon.php
- 6 Shavers, C.L., Parsons, M. L., Deming, S.N. (1979). Simplex Optimization of Chemical Systems. *Journal of Chemical Education*, 56(5), 307-309 doi: 10.1021/ed056p307
- 7 Todeschini, R., Ballabio, D., Cassotti, M., Consonni, V., (2015). N3 and BNN: Two new similarity based classification methods in comparison with other classifier. *J.Chem.Inf. Model.*, 55 (11) 2365-2374.
- 8 Leardi, R., Lupiañez González, A., (1988) Genetic algorithms applied to feature selection in PLS regression: how and when use them. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 41, 195-207
- 9 Ballabio D, Consonni V, Todeschini R. (2009) The Kohonen and CP-ANN toolbox: a collection of MATLAB modules for Self Organizing Maps and Counterpropagation Artificial Neural Networks. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 98, 115-122

**INFORMATICA DE POLÍMEROS APLICADA A LA ESTIMACIÓN DE LA
DUCTILIDAD EN UN NUEVO MATERIAL A PARTIR DE LA RELACIÓN DE
PROPIEDADES DERIVADAS DEL ENSAYO DE TENSIÓN**

Santiago A. Schustik^{1,2}, Fiorella Cravero¹, M. Jimena Martinez³, Ignacio Ponzoni³,
Mónica F. Diaz^{1,4,*}

¹ Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), (UNS-CONICET). Camino La Carrindanga km 7, CP8000, Bahía Blanca, Argentina.

² Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), Bahía Blanca, Argentina.

³ Instituto de Ciencias e Ingeniería de la Computación (UNS-CONICET), Departamento de Ciencias e Ingeniería de la Computación, UNS, San Andrés 800 – Campus Altos del Palihue, CP8000, Bahía Blanca, Argentina.

⁴ Departamento de Ingeniería Química, (UNS), Avenida Alem 1253, CP8000, Bahía Blanca, Argentina.

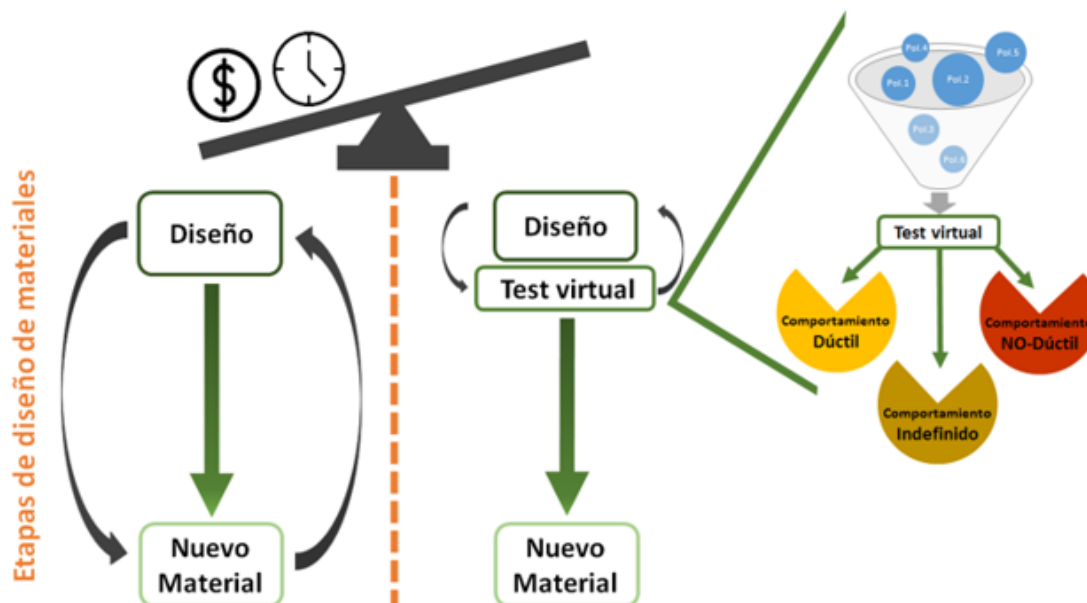
* mdiaz@plapiqui.edu.ar

Sección 14: Química Teórica y Computacional

Introducción

Los polímeros sintéticos son, posiblemente, los materiales más importantes de uso común. Las nuevas metodologías utilizadas en el área del aprendizaje automático (*machine learning*) provocaron un incremento en la capacidad de modelado y predicción de propiedades en materiales poliméricos, dando origen a la Informática de Polímeros. La adopción de estos enfoques, junto con la creciente interdisciplinariedad en el campo, ha producido un cambio enorme en la ciencia de los polímeros. Uno de ellos y ampliamente conocido es el “diseño *in silico* de polímeros” [1,2].

La temperatura de transición vítrea (T_g) es una de las propiedades más estudiadas en Informática de Polímeros, junto a las propiedades ópticas. No obstante, para definir el perfil de aplicación de un nuevo material, resulta crucial tener idea de su comportamiento mecánico. Nuestro grupo de investigación ha dedicado una década al desarrollo de herramientas predictivas para propiedades mecánicas derivadas del ensayo de tensión: Módulo elástico, Elongación y Tensión a la rotura. En este trabajo proponemos desarrollar modelos predictivos QSPR (*Quantitative Structural-Property Relationship*) para el Comportamiento Dúctil de materiales poliméricos con nuevos métodos de aprendizaje. La técnica QSPR es el proceso por el cual la estructura química de un compuesto se correlaciona cuantitativamente con una propiedad específica. Nuestro objetivo es poder asistir al diseñador de nuevos materiales en la etapa de diseño molecular, incorporando un “Test virtual” cuya entrada es la representación molecular del nuevo material, y la salida es el perfil mecánico estimado. En caso de no ajustar al material deseado, se podrá seguir modificando tanto la arquitectura como la composición y volver a testear hasta acercarse al objetivo. De este modo se lograría un importante ahorro de tiempo y recursos (Esquema.1).



Esquema.1: Comparación entre la metodología tradicional para el desarrollo de nuevos materiales y la metodología propuesta en nuestra línea.

Materiales y Métodos

Base de datos

La base de datos utilizada cuenta con 76 polímeros de alto peso molecular, lineales y amorfos [3]. Las normas internacionales tenidas en cuenta para su confección, fueron: ASTM D638, ASTM D882-83, y DIN 53504.53A. Los rangos de peso son: $M_n = 4700-765000$ [g/mol], $M_w = 19500-2200000$ [g/mol], $PDI = 1.15-5.6$. También, se tuvo en cuenta la velocidad del ensayo (CHS): 1-100 [mm/min].

Comportamiento Dúctil

Si bien no hay una medida numérica de ductilidad, proponemos caracterizar el comportamiento dúctil de un polímero como la relación entre Elongación a la rotura (0.4-39.1 [%]) y Módulo elástico (0.13-4 [GPa]) [4]. Es común encontrar materiales con alto módulo y baja elongación ("frágiles") y en el otro extremo los de bajo módulo y alta elongación ("dúctiles"). Basados en estos razonamientos definimos zonas de comportamiento como: "No-Dúctil" cuando la relación es menor a 2, "Dúctil" cuando es mayor a 5 e "Indefinido" cuando se encuentra entre estos valores (Figura.1).

$$\text{Comportamiento Dúctil} = \frac{\text{Elongacion a la Rotura} [\%]}{\text{Módulo Elástico} [GPa]}$$

Dúctil (∞ ; 5]
 Indefinido (5 ; 2]
 No dúctil (2 ; 0]

Figura.1: Definición del comportamiento dúctil y los rangos de cada clase

Metodología

Siguiendo la metodología mostrada en Figura.2, los polímeros incluidos en la base de datos (BD) fueron caracterizados a través del cálculo de sus descriptores moleculares (DM), realizado con la herramienta Dragon7. La BD original [3] estaba dividida en cuatro subconjuntos que conservaban las características globales de la misma. Para este trabajo la BD fue fraccionada en tres conjuntos: entrenamiento (incluye dos subconjuntos), validación interna (V.I.) y validación externa (V.E.) que están formados por cada uno de los subconjuntos restantes (Fig.2). Utilizando el conjunto de entrenamiento se realizó la Selección de Características (SC), seleccionando 5 subconjuntos de DM diferentes. Se entrenaron con diez métodos de aprendizaje (MA) obteniendo 50 modelos QSPR.

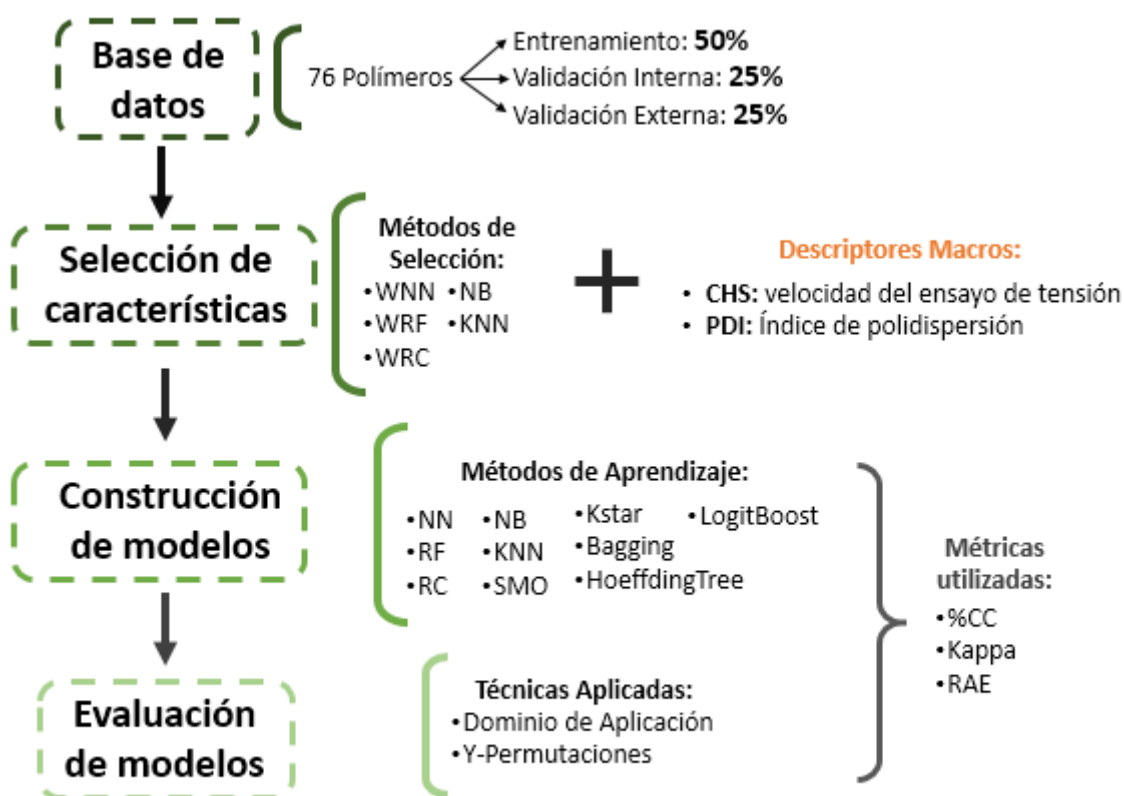


Figura.2: Esquematación gráfica de la metodología propuesta

Con el objetivo de obtener una mejora en rendimiento, a aquellos modelos con más de un 80% de casos correctamente clasificados (%CC) y un error absoluto relativo

(RAE) menor al 50%, se les agregaron DM macros: CHS (velocidad del ensayo de tensión) y PDI (índice de polidispersión) que da una visión global de la dispersión de pesos de los polímeros.

Los modelos estadísticamente mejores fueron evaluados externamente. Al mejor, se le realizó la prueba Y-Permutaciones, para descartar correlaciones por azar.

Resultados y Discusiones

Para esta sección fueron analizados una serie de indicadores de rendimiento: porcentaje de casos correctamente clasificados (%CC), error relativo absoluto (RAE) e índice kappa (kap.). Kappa indica el grado de acuerdo que existe por encima del esperado por azar; puede tomar valores entre 0 y 1 donde kappa=0 indica un rendimiento con una precisión de 0.50 y kappa=1 indica 100% de acuerdo. Todos los modelos obtienen buenos resultados ya que están por arriba de 0.5. Tabla.1 muestra los resultados para los modelos con V.I., que superaron un 80% de CC y un RAE menor a 50% (los mejores se resaltan en negrita) y, además, los rendimientos alcanzados al incluir los DM macros. Todos los modelos desmejoran al incluir PDI. Agregando CHS mejoran KNN-RF, NB-HT, NB-NB y RF-RF. En general los modelos del subset original, son los de mejor rendimiento global.

Tabla.1: Resumen de resultados de la Validación Interna para los mejores modelos

SC	MA	original			+ CHS			+ PDI			+ CHS +PDI		
		%CC	Kap.	RAE	%CC	Kap.	RAE	%CC	Kap.	RAE	%CC	Kap.	RAE
KNN	RF	80.7	0.67	45.7	80.7	0.67	43.2	77.2	0.61	49.9	80.7	0.67	49.5
NB	HT	80.7	0.66	32.6	80.7	0.66	31.7	80.7	0.66	34.3	80.7	0.66	33.6
	NN	80.7	0.65	44.1	78.9	0.61	46.6	75.4	0.57	51.4	77.2	0.60	46.4
	NB	80.7	0.66	32.2	82.5	0.69	30.6	78.9	0.63	34.1	82.5	0.69	32.2
NN	NN	82.5	0.69	44.5	71.9	0.52	52.2	75.4	0.57	47.6	68.4	0.46	59.6
	NB	80.7	0.66	46.3	78.9	0.64	43.4	75.4	0.57	43.0	78.9	0.64	44.8
RF	RF	80.7	0.67	45.7	80.7	0.67	43.2	77.2	0.61	49.9	80.7	0.67	49.5

La Tabla.2 muestra los resultados de la V.E. realizada con el conjunto de prueba. Los modelos NB-HT y NB-NB presentan métricas estadísticas esperables, que aseguran la no existencia de sobreajuste. Sin embargo, NN-NN tiene un comportamiento poco esperado ya que %CC es mayor en V.E. que en V.I.

Tabla.2: Resumen de los resultados para la Validación Externa de los modelos seleccionados en la etapa anterior (Construcción de Modelos)

SC	MA	original			+CHS			+PDI			+CHS +PDI		
		%CC	Kappa	RAE	%CC	Kappa	RAE	%CC	Kappa	RAE	%CC	Kappa	RAE
NB	HT	78.9	0.59	32.0									
	NB	78.9	0.60	35.0	78.9	0.60	34.3				78.9	0.60	34.9
NN	NN	84.2	0.71	37.6									

Se elige NB-HT original como mejor modelo porque es el de menor caída en la V.E., sin presentar valores extraños. En Figura.3 se puede ver que NB-HT original supera la prueba de Y-Permutaciones, es decir, el modelo tiene un rendimiento por encima del azar. El 99.6% de los experimentos (498/500) obtienen un rendimiento menor al 80.7

%CC del modelo elegido, que sólo es superado por el 0.40% (2/500) de los experimentos realizados.

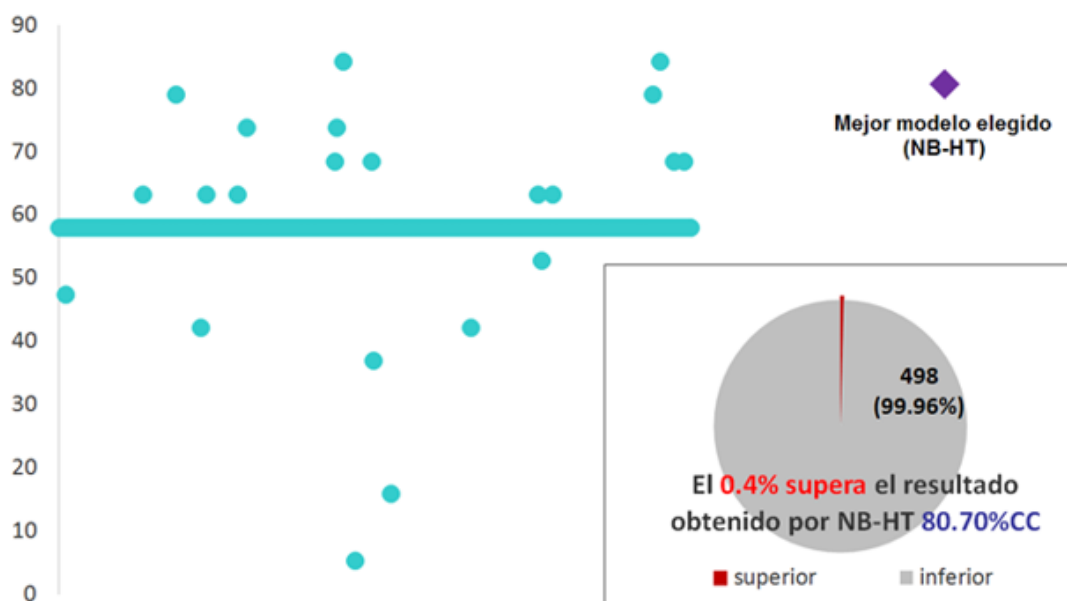


Figura.3: Gráfica de la prueba de Y-Permutaciones para el modelo NB-HT. En círculos celestes se muestran los rendimientos de los 500 experimentos realizados, sólo 2 (0.4%) obtienen valores más altos que el 80.70 %CC obtenido por NB-HT.

Conclusiones

Los resultados se condicen con los reportados en un trabajo anterior [4], sin embargo, presenta una mejora en el tratamiento de los datos. Los modelos con respuestas categóricas resultan a veces más útiles que los modelos que relacionan DM con valores específicos de una propiedad. Este trabajo presenta un modelo QSPR robusto que permite predecir el comportamiento dúctil para un nuevo polímero y clasificarlo como: Dúctil, Indefinido, No-Dúctil.

Referencias

1. Cherkasov, A., Muratov, E. N., Fourches, D., Varnek, A., Baskin, I. I., Cronin, M... & Consonni, V. (2014). QSAR modeling: where have you been? Where are you going to?. *Journal of medicinal chemistry*, 57(12), 4977.
2. Adams, N. (2010). Polymer informatics. In *Polymer Libraries* (pp. 107-149). Springer, Berlin, Heidelberg.
3. Palomba, D. Tesis Doctoral. *Predicción de Propiedades de Sustancias y Materiales interés en la Industria Química a través del desarrollo de métodos computacionales*. Universidad Nacional del Sur, 2014.
4. Martínez, M.J., Cravero, F., Díaz, M.F., Ponzoni, I. (2017). *QSPR Modeling Applied to High Molecular Weight Polymers: Ductility Characterization from Elongation at Break* (1 pag.). VIII International Symposium on Materials (Materiais 2017). Aveiros, Portugal.

ESTUDIO TEÓRICO COMPARATIVO DE ACETILACIÓN CATALIZADA POR IONES Zn^{2+} DE ALCOHOLIS ALIFÁTICOS

Silvana Claudia Caglieri, Diego Crema y Mariana Sosa

CIQA - Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental. Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba. Avenida Cruz Roja Argentina esquina Maestro López. X5016ZAA. Córdoba, Argentina. scaglieri@frc.utn.edu.ar

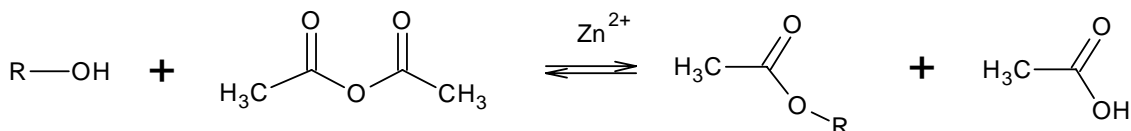
Introducción

La acetilación de alcoholes es de gran interés por la utilidad de sus productos de reacción dentro de la industria química y porque constituye una de las transformaciones más usadas en síntesis orgánica, ya que proporciona un medio eficiente para la protección de grupos hidroxilos en procesos sintéticos.

La acetilación de alcoholes con anhídrido acético es una reacción de sustitución nucleofílica sobre carbono insaturado, siendo el nucleófilo el propio alcohol. Esta reacción puede ser catalizada por ácidos de Lewis, como por ejemplo iones metálicos. Se han llevado a cabo estudios experimentales de acetilación de alcoholes empleando ácidos de Lewis [1] y [2].

El objetivo de este trabajo consiste en efectuar un estudio teórico comparativo de la reacción de acetilación de etanol y n-propanol catalizada por iones Zn^{2+} , a través del análisis de los correspondientes intermediarios de reacción.

La Figura muestra la reacción general de acetilación de etanol ($R=C_2H_5$) y n-propanol ($R=C_3H_7$) con anhídrido acético, catalizada por iones Zn^{2+} , cuyos productos de reacción son: acetato de etilo y acetato de propilo, respectivamente y ácido acético.



Resultados y Conclusiones

Para llevar a cabo el estudio teórico se empleó el método DFT/ B3LYP basado en la teoría de funcionales de densidad, optando por la función de base 6-31G*. Para el cálculo de las correspondientes energías se usó el método UFF - Universal Force Field, útil para sistemas inorgánicos. Se emplearon Gaussian'09W y Gauss View 5.0 para todos los cálculos [3]. Se obtuvieron energías de activación de 18.51 kcal/mol y 22.15 kcal/mol para la reacción de acetilación de etanol y n-propanol respectivamente. La menor reactividad de n-propanol frente a la acetilación, se asocia al agregado de un metileno en la cadena carbonada que produce un mayor impedimento estérico que se traduce en un aumento en la correspondiente energía de activación.

Referencias

1. Farhadi, S. and S. Panahandehjoo, "Spinel-Type Zinc Aluminate ($ZnAl_2O_4$) Nanoparticles Prepared by the Co-Precipitation Method: A Novel, Green and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Acetylation of Amines, Alcohols and Phenols under Solvent-Free Conditions", *Applied Catalysis A. General*, Vol.382, p.293-302, 2010.
2. Mulla, S.A.R., S.M. Inamdar, M.Y. Pathan and S.S. Chavan, "Highly efficient cobalt (II) catalyzed o-acylation of alcohols and phenols under solvent-free conditions, *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, Vol.1, p.31-35, 2012.
3. Frisch M.J., Trucks G W y otros 71 autores. Gaussian 09, Revision D.1. Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA, (2009).



**ESTUDIO IN SILICO DE TRANSPORTADORES DE MONOAMINAS EN
DROSOPHILA MELANOGASTER COMO BLANCO BIOLÒGICO DE OCTOPAMINA**

Matías Marambio¹, Sandra Arancibia-Opazo¹, Javier Rojas¹, Angélica Fierro¹

¹ Laboratorio de Modelamiento Molecular y Bioorgánica, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile
mamarambio@uc.cl

En mamíferos, el sistema monoaminérgico (SM) está constituido principalmente por neurotransmisores (5-HT, DA y NE), receptores, enzimas metabólicas y transportadores. Estos últimos son responsables de mantener el control de los neurotransmisores en el espacio sináptico¹. Este sistema neural se ha utilizado comúnmente en el desarrollo de fármacos que actúan sobre el SNC para controlar los trastornos psiquiátricos y enfermedades neurodegenerativas². Otro SM de fundamental importancia en invertebrados es el sistema octopaminérgico, que ejerce y regula diferentes procesos centrales y periféricos mediante receptores y transportadores específicos. A pesar de la abundante información disponible sobre las funciones de la octopamina y sus receptores en fisiología de insectos, las diferencias asociadas al proceso de recaptación de la octopamina en algunos insectos como *Drosophila melanogaster* (*Dm*) siguen sin explorarse.

En este trabajo, utilizando modelamiento por homología³ (MODELLER9v6), docking⁴ (AutoDock 4) y dinámica molecular (NAMD 2.6), se obtuvieron los primeros datos estructurales de un transportador de octopamina (OAT) en un insecto plaga y se realizó un estudio comparativo con el transportador de dopamina (DAT) de la misma especie y de *Dm* con la finalidad de obtener antecedentes estructurales de DAT como potencial transportador de octopamina en *Dm* (**Figura 1**). Los resultados muestran que a pesar de la alta homología en la cavidad de unión y la conservación de las interacciones moleculares entre DAT y OAT con sus respectivos sustratos, existen diferencias específicas en la distribución de carga al interior del transportador que no permitirían el paso de octopamina a través de DAT en *Dm*. En esta investigación se establecen características fisicoquímicas de los bolsillos de unión de estas macromoléculas con el fin de aportar al diseño de nuevos ligandos que presenten actividad insecticida selectiva a insectos plaga.

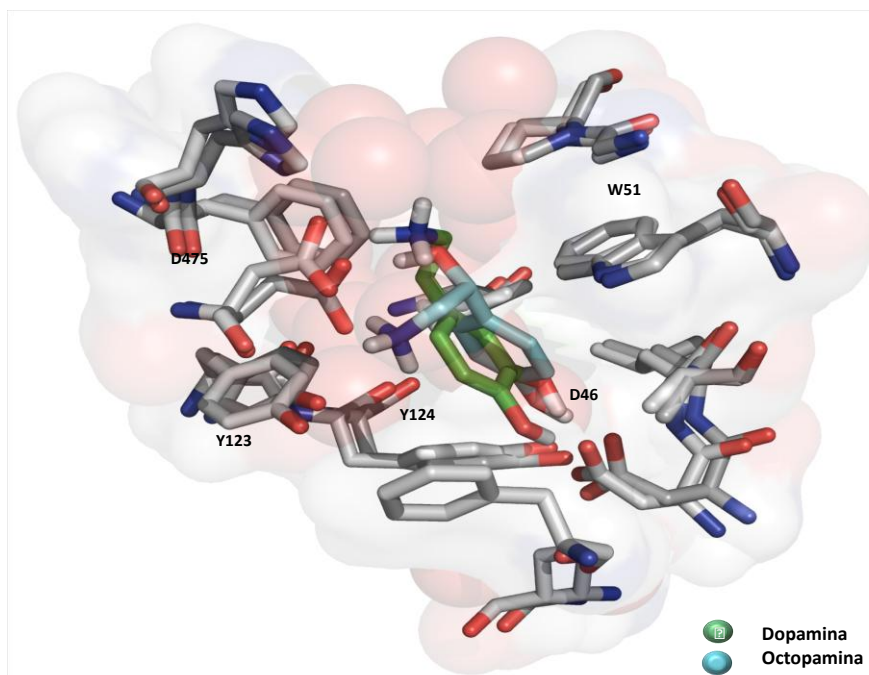


Figura 1: Principales interacciones moleculares en los complejos transportador-sustrato

Referencias: **1)** Ferrari F. and Villa R. F. (2017) The Neurobiology of Depression: an Integrated Overview from Biological Theories to Clinical Evidence. *Mol Neurobiol* 54:4847–4865, DOI: 10.1007/s12035-016-0032-y. **2)** Sali A., Blundell T. L. (1993) Comparative protein modelling by satisfaction of spatial restraints *J. Mol. Biol*, 234 (2): 779-815, DOI: 10.1006/jmbi.1993.1626; **3)** Morris, G. M., Goodsell, D. S., Halliday, R.S., Huey, R., Hart, W. E., Belew, R. K. and Olson, A. J. (1998), Automated Docking Using a Lamarckian Genetic Algorithm and an Empirical Binding Free Energy Function. *J. Comp. Chem.*, 19: 1639-1662, DOI:10.1002/(SICI)1096-987X(19981115)19:14<1639:AID-JCC10>3.0.CO;2-B; **4)** Phillips J. C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R. D, Kalé L. and Schulten K. (2005) Scalable molecular dynamics with NAMD. *J. Comp. Chem.* 26(16), 1781-1802, DOI:10.1002/jcc.20289.

Agradecimientos: Proyecto Fondecyt 1161375

**ESTUDIO TEÓRICO DE COMPLEJOS MOLECULARES DE COMPUESTOS
ORGÁNICOS VOLÁTILES (VOC) CON PERÓXIDO DE HIDROGENO (H₂O₂) Y
RADICAL OH**

Bryan E. Arango Hoyos y Rosana M. Romano

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.
romano@quimica.unlp.edu.ar

En este trabajo se presenta el estudio teórico, empleando métodos de la teoría de los funcionales de la densidad, de complejos moleculares 1:1 entre un compuesto orgánico volátil conteniendo un átomo de azufre (sulfuro de dialilo, DAS, y tiopropionato de S-alilo, SATP) y una especie capaz de formar enlaces por puente de hidrógeno (peróxido de hidrógeno y radical OH).

Las investigaciones se enmarcan dentro de un trabajo general en el que se estudian reacciones de compuestos orgánicos volátiles con especies presentes en la atmósfera en diferentes estados de agregación. Se realizan estudios en fase gaseosa, con seguimiento in-situ de la evolución de la reacción mediante espectroscopia FTIR. También se investigan las reacciones en microgotas en levitación [1], condición que permite simular aerosoles atmosféricos, y de compuestos adsorbidos sobre superficies minerales, como modelos de aerosoles marinos. En particular, la técnica de aislamiento en matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas es especialmente adecuada para el estudio de reacciones de interés atmosférico, ya que permite reducir la molecularidad de la reacción simulando las condiciones de bajas concentraciones y aislamiento, y permite la detección de complejos moleculares, radicales libres y especies altamente reactivas, y por lo tanto la elucidación de los mecanismos de reacción. En todos los casos antes mencionados se investiga el efecto de la exposición a radiación de diferentes longitudes de ondas sobre los mecanismos de reacción.

Se ha demostrado en trabajos previos del grupo de investigación el rol preponderante que los complejos moleculares formados entre los reactantes, denominados “complejos prerreactivos”, tienen en el direccionamiento de las reacciones estudiadas en condiciones de matrices de gases inertes [2, 3]. Es por ello que la caracterización de estas especies, fundamentalmente la determinación de su geometría, permite interpretar y explicar los mecanismo de reacción.

El radical OH es una de las especies de mayor relevancia en la química atmosférica de compuestos orgánicos volátiles, conocido como “detergente atmosférico”. Una de las fuentes para la obtención de radical OH en el laboratorio es la fotólisis de peróxido de hidrógeno, H₂O₂. Dada la inestabilidad del peróxido de hidrógeno en fase gaseosa en este trabajo se generó a partir del calentamiento controlado, a una temperatura de aproximadamente 70 °C, de un aducto 1:1 sólido entre urea y peróxido de hidrógeno. La mezcla entre el vapor del compuesto orgánico (DAS o SATP) diluido en Ar y el peróxido de hidrógeno gaseoso fue depositada sobre una ventana transparente a la radiación IR enfriada a aproximadamente 10 K. Para poder interpretar los espectros FTIR resulta necesario modelar los complejos moleculares que podrían formarse en estas experiencias: DAS...H₂O₂ y SATP...H₂O₂ inmediatamente después de formada la matriz, y DAS...OH y SATP...OH luego de la irradiación.

Como estructuras de partida para el cálculos los de los complejos de cada uno de los compuestos orgánicos, DAS (S(CH₂CH=CH₂)₂), y SATP (CH₂=CHCH₂SC(O)CH₂CH₃),

se tuvo en cuenta el conformero de mínima energía obtenido por el grupo de investigación en trabajos previos. Para la búsqueda de los complejos DAS:H₂O₂ se realizaron diferentes barridos de energía potencial con el modelo B3LYP/6-311++G(d,p) utilizando el programa Gaussian, relajando todos los parámetros geométricos en forma simultánea, a excepción del ángulo diedro analizado. Se encontraron dos formas estables que posteriormente fueron optimizadas y caracterizadas como mínimos a partir del cálculo de frecuencias. La estructura más estable se muestra en la Figura 1. Como puede observarse en la figura, la componente principal de la estabilización del complejo se debe a una transferencia de carga de un orbital p no enlazante del átomo de S a un orbital $\sigma^*(\text{H-O})$. En el caso del SATP, se realizaron barridos de energía potencial para localizar las estructuras de mínima energía, teniendo en cuenta que la interacción puede producirse tanto desde el átomo de azufre como a través del átomo de oxígeno del SATP. Ambos complejos fueron caracterizados como mínimos de energía, siendo la estructura más estable aquella en la que la interacción se debe a una transferencia de carga del orbital $n_p(\text{O})$ al $\sigma^*(\text{H-O})$ (Fig. 1).

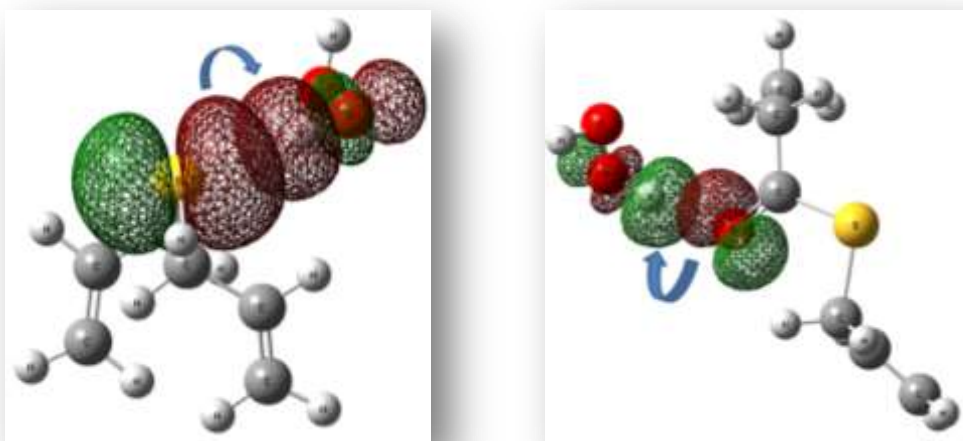


Figura 1 Modelos moleculares para las estructuras más estables de los complejos DAS...H₂O₂ y SATP...H₂O₂ calculados con la aproximación B3LYP/6-311++G(d,p) y interacción orbital calculada con el modelo “donor-aceptor” NBO.

En forma equivalente se calcularon los complejos moleculares DAS...OH y SATP...OH. Se simularon los espectros IR teóricos de las especies de menor energía, que están siendo actualmente empleados para interpretar los espectros experimentales de los complejos aislados en condiciones de matriz (DAS...H₂O₂ y SATP...H₂O₂) y de los espectros registrados luego de la fotólisis, en los que se espera puedan formarse los complejos DAS...OH y SATP...OH.

Agradecimientos: Este trabajo se realiza gracias a una beca de la ANPCyT asociada al proyecto PICT2014-3266 y al financiamiento de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP-11/X684).

Referencias

- [1] Y. A. Tobon, S. Seng, L. A. Picone, Y. B. Bava, L. C. Juncal, M. Moreau, R. M. Romano, J. Barbillat, S. Sobanska. *J. Raman Spectrosc.* 48 (2017) 1135–1137.
- [2] J. A. Gómez Castaño, A. L. Picone, R. M. Romano, H. Willner, C. O. Della Vedova. *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 9355–9361.
- [3] A. L. Picone, C. O. Della Vedova, H. Willner, A. J. Downs, R. M. Romano. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 563–571.

EFFECTO DE SOLVENTES POLARES Y NO POLARES SOBRE DESCRIPTORES
DE LA CAPACIDAD DE CAPTAR RADICALES LIBRES EN ALGUNOS FLAVANOS Y
(+)-CATEQUINA

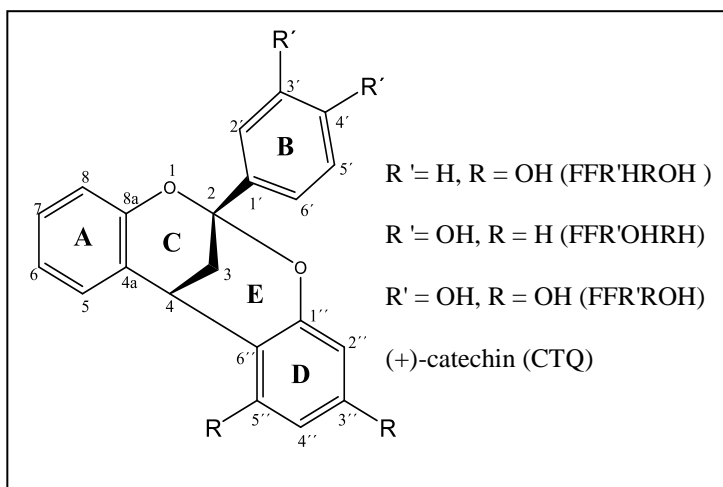
Erika N. Bentz^a, Rosana M. Lobayan^a

^a *Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Avda. Libertad 5300, 3400 Corrientes, Argentina.*
e-mail: lobayan@unne.edu.ar

INTRODUCCION

En los últimos años el interés por el estudio de los compuestos fenólicos ha ido en aumento dada su capacidad antioxidante, para captar radicales libres (RL) y sus potenciales efectos benéficos en la salud.

En la literatura se proponen dos principales mecanismos mediante los cuales estas moléculas pueden ejercer su función como captadores de radicales libres que son: por un lado, el mecanismo de Transferencia de un Átomo de Hidrógeno (HAT, por sus siglas en inglés) gobernado por la Entalpía de Disociación del Enlace (BDE, por sus siglas en inglés) y por el otro, el mecanismo de Transferencia Simple de un Electrón (SET) gobernado por el proceso de transferencia de un electrón; siendo aquí fundamental el Potencial de Ionización (IP). Tal como sostienen Wright et al. [1] conocer los valores de BDE e IP resulta útil para elucidar relación estructura-actividad de antioxidantes naturales así como también para el diseño de antioxidantes sintéticos.



El trabajo presentado parte del conocimiento obtenido del estudio en fase gaseosa de (+)-catequina (CTQ) y (4 $\alpha \rightarrow$ 6'', 2 $\alpha \rightarrow$ O \rightarrow 1'')-fenilflavano sustituido con $R'=H$ $R=OH$; $R'=OH$ $R=H$ y $R'=OH$ $R=OH$; catecol, fenol y resorcinol [2] que condujo a la propuesta de nuevos indicadores para racionalizar la capacidad captadora de RL. Luego, se estudian las modificaciones en el comportamiento de los sistemas moleculares seleccionados bajo

el efecto de solventes de diferentes polaridades, éstos efectos se introducen con la ayuda del modelo del continuo polarizable (PCM) [3]. Nuestro estudio se basa en el cálculo de los valores de los descriptores primeramente realizados en fase gaseosa como un buen indicador primario para medir la capacidad captadora de radicales libres. El estudio en vacío revela las características intrínsecas de estos compuestos las cuales son relevantes para posteriormente poder medir el efecto de los diferentes solventes y contribuir además a la descripción de las diferencias entre los efectos producidos por un solvente polar y los asociados a uno no polar, sobre la actividad antioxidante de diferentes estructuras.

METODOLOGIA

Las geometrías de los compuestos estudiados se optimizaron empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) utilizando el funcional híbrido B3LYP [4,5] de acuerdo a su implementación en el programa Gaussian 03 [6]. Primeramente, se obtuvieron las energías de punto cero (ZPE) y las correcciones térmicas a la energía (CTE) con el conjunto base 6-31G(d,p) (denominado también de tipo doble Z, DZ). Luego mediante cálculos *single-point*, se realizó un análisis AIM/NBO [7, 8], con el conjunto base 6-311++G(d,p) (denominado también de tipo triple Z, TZ). Esta metodología de cálculo, denominada MIX [1], ha arrojado buenos resultados validando este tipo de cálculos frente a los *full-TZ*.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Según bibliografía en vacío el mecanismo HAT es el termodinámicamente preferido, sin embargo los valores de BDE aumentan en solución; siendo el efecto más marcado en un solvente polar.

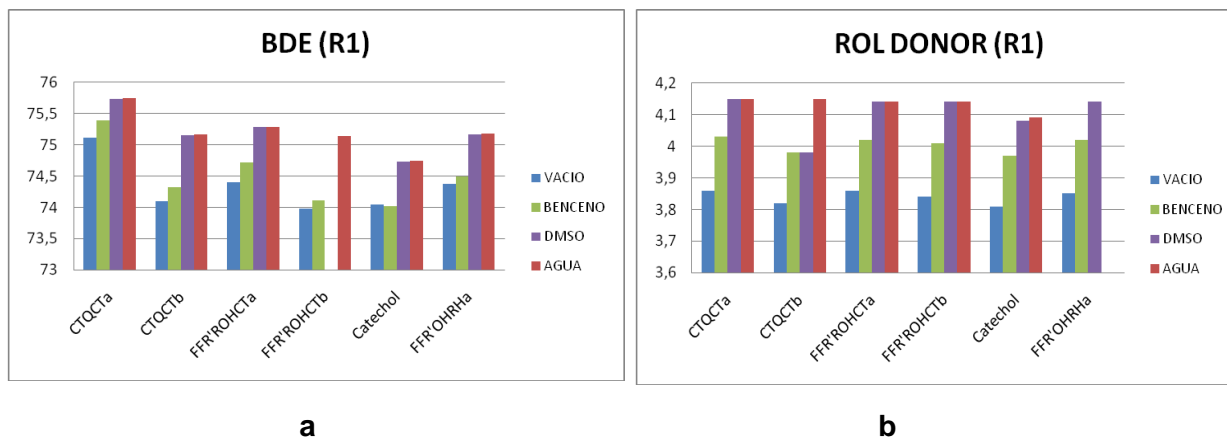


Figura 1: (a) BDE para los Radicales obtenidos por el mecanismo HAT (R1) (b) indicador rol donador (energía de estabilización de segundo orden $E^{(2)} \sigma_{O-H} \rightarrow \sigma_{C-C}^*$), expresados en Kcal/mol. R1 refiere al radical resultante de la pérdida de un átomo de H del OH más expuesto del anillo catecol.

En la Figura 1 la estructura denominada con subíndice “a” es aquella en la que el átomo de H del grupo oxidrilo que formará un enlace puente de hidrógeno intramolecular está enlazado al átomo C-4'; mientras que el subíndice “b” indica estructuras donde el

átomo de H del grupo oxidrilo que formará un enlace puente de hidrógeno intramolecular está enlazado al átomo C-3'.

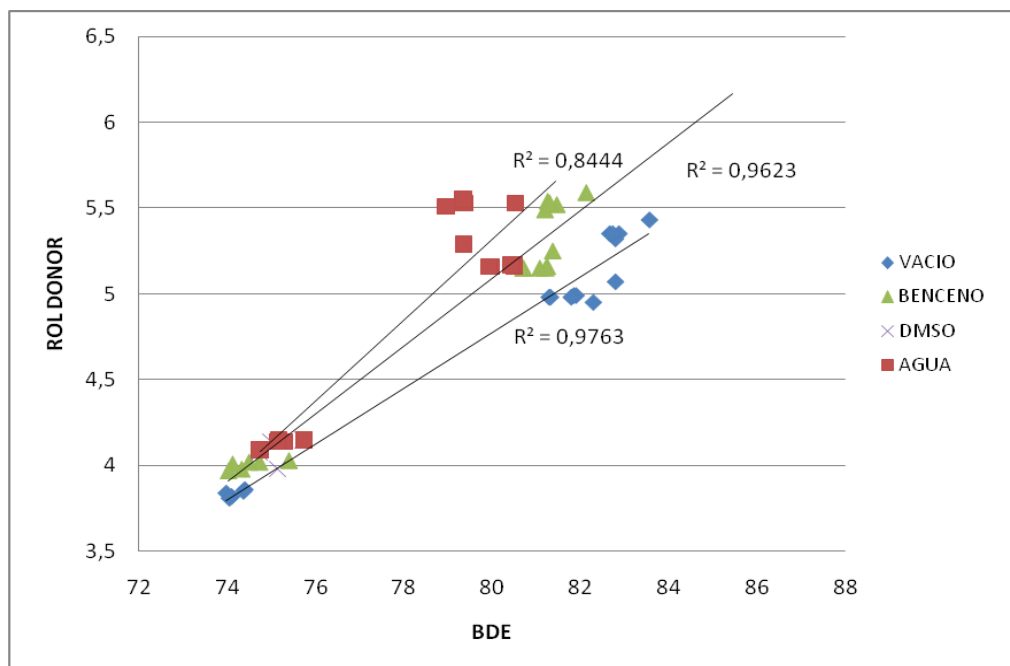


Figura 2: Relación entre los indicadores BDE y el indicador rol donador. Valores en Kcal/mol

Los resultados aquí presentados muestran que a partir del análisis del efecto del solvente sobre los indicadores desarrollados por nosotros en un trabajo previo [1], es posible explicar la razón del mencionado comportamiento. La Figura 2 indica la relación existente entre los valores de BDE (del R1) y el rol donador $\sigma_{O-H} \rightarrow \sigma_{C-C}^*$ en los distintos medios estudiados. El empeoramiento de los valores de BDE está relacionado a un mayor rol donador en un solvente polar. Al aumentar el rol donador se incrementa también el valor de BDE.

Estas observaciones nos permiten validar el indicador propuesto en fase gaseosa, como así también diferenciar el efecto de un solvente polar frente a uno no polar.

Según bibliografía la longitud del enlace C—O (en vacío) asociado con el grupo OH, es un buen indicador, nosotros estudiamos el efecto del solvente sobre él.

Respecto al comportamiento de los valores del IP, de la Figura 3 surge que los mismos mejoran en solución, y más aún en solventes polares.

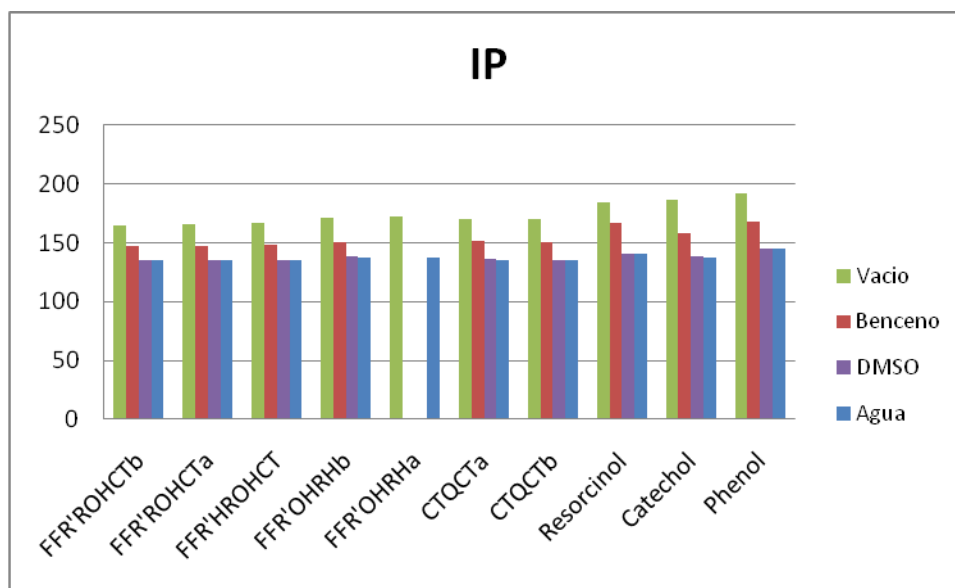


Figura 3: Valores de IP (expresados en Kcal/mol)

Finalmente, se analiza el comportamiento del momento dipolar de cada uno de los solutos y su relación con los cambios que surgen en los valores de IP y BDE.

REFERENCIAS

- [1] J.S. Wright, E.R. Johnson, G.A. DiLabio, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1173–1183.
- [2] E.N. Bentz, A.B. Pomilio, R.M. Lobayan, *Computational and Theoretical Chemistry*, (2017) 1110:14-24
- [3] T. J. Miertus S, Scrocco E, *J Chem Phys*, vol. 55, pp. 117–129, 1981.
- [4] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, vol. 98, pp. 5648–5652, 1993.
- [5] C. Lee, W. Yang, and R. Parr, *Phys Rev B*, vol. 37, pp. 785–789, 1988.
- [6] "Gaussian 03, Revision B.02." 2003.
- [7] T. T. Biegler-Koning FW, Bader RFW, *J Comput Chem*, vol. 3, pp. 317–328, 1982.
- [8] F. W. E. Glendening, A. Reed, J. Carpenter, "NBO 3.1." Program as implemented in the Gaussian 03 package. 2003.

PREDICCIONES QSAR DE LA ACTIVIDAD INSECTICIDA DE ACEITES ESENCIALES

Pablo R. Duchowicz¹, Nieves C. Comelli², Erlinda V. Ortiz³ y Eduardo A. Castro¹

¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET, Universidad Nacional de La Plata, Diag. 113 y 64, C.C. 16, Sucursal 4, 1900 La Plata, Argentina pabloducho@gmail.com

² Centro de Investigaciones y Transferencia de Catamarca (CITCA), CONICET/UNCA, 4700 Catamarca, Argentina

³ Instituto de Monitoreo y Control de la Degradación Geoambiental (IMCoDeG), CONICET, Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas, Universidad Nacional de Catamarca, Maximio Victoria 55, 4700 Catamarca, Argentina

1. Introducción

En la búsqueda de nuevas alternativas en control de plagas, los productos naturales poseen una amplia aceptación y reemplazan cada vez más a los productos sintéticos, debido a su mayor eficacia, bajo impacto ambiental y menor costo de producción [1]. Los aceites esenciales extraídos de plantas aromáticas son mezclas de compuestos químicos que presentan bioactividades como repelentes, insecticidas, deterrentes de la oviposición y la alimentación, y reguladores de crecimiento.

En el presente trabajo realizamos un estudio de Relaciones Cuantitativas Estructura-Actividad (QSAR) [2] aplicado a mezclas químicas, con el fin de predecir la actividad insecticida de aceites esenciales derivados de plantas de la familia Apiáceae, Asteraceae, Lamiaceae, Myrtaceae y Rutaceae, en el control del insecto plaga *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae).

De esta manera, se busca asistir a la búsqueda racional de aceites esenciales que actúen como biopesticidas del coleóptero de referencia en condiciones de postcosecha. La literatura no registra estudios QSAR en propiedades fisicoquímicas y biológicas de aceites esenciales, salvo un trabajo reciente realizado por nuestro grupo [3].

2. Metodología

El estudio actual emplea 27 aceites esenciales con toxicidad fumigante extraídos de la literatura [4], cada uno de ellos conformados por entre 4 y 38 compuestos químicos. La actividad insecticida se expresa como la concentración letal media (LC_{50}) en micro litros de aceite esencial por litro de aire ($\mu l \cdot l^{-1}$) a las 24 horas de aplicación.

Con el fin de representar los compuestos de las mezclas, se utilizan descriptores moleculares independientes de la conformación para contemplar únicamente la naturaleza constitucional y topológica de las moléculas estudiadas.

Las estructuras se dibujan en formato MDL mol (V2000) en ACD/ChemSketch [5]. Luego, los programas gratuitos y de libre acceso PaDEL [6], Mold² [7] y QuBiLs [8] permiten calcular 23689 descriptores no-conformacionales. En el estudio actual, se cuantifica la estructura molecular de cada mezcla mediante una aproximación aditiva: cada descriptor de mezcla (d^{mezcla}) se obtiene como una combinación lineal del descriptor (d_i) y la composición (x_i) para los n componentes de la mezcla:

$$d^{mezcla} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot d_i \quad (1)$$

Se divide el conjunto molecular en un conjunto de calibración (cal) con $N_{cal} = 21$ aceites (80% aproximadamente) para seleccionar los mejores descriptores de mezcla

del modelo lineal multivariable (MLR), y otro de validación (val) con $N_{val} = 6$ aceites para determinar la capacidad predictiva del modelo obtenido. Para este fin, se utiliza la técnica "Método de Subconjuntos Balanceados" (BSM) [9].

Los modelos QSAR se establecen con un algoritmo matemático muy útil basado en la técnica MLR, el "Método del Reemplazo" (RM) [10], que permite seleccionar los mejores descriptores a partir un gran número de variables, de manera que se minimice la raíz cuadrada de la desviación cuadrática media de calibración (RMS_{cal}).

Aparte de utilizar un conjunto de validación externo, cada modelo se valida por medio de validación cruzada 'dejar-uno-afuera' (*loo*) y aleatorización-y (*rand*) [11]. Todos los algoritmos de Matlab [12] se desarrollaron en nuestro grupo y están disponibles.

3. Resultados

La mejor relación cuantitativa estructura-actividad insecticida encontrada a través de RM involucra a los siguientes 3 descriptores de mezcla:

$$\log_{10} LC_{50} = 0.43 AATS0e + 1.50 SIC5 - 0.91 PC200 + 11.91 \quad (2)$$

$$N_{cal} = 21, R_{cal}^2 = 0.77, RMS_{cal} = 0.21$$

$$R_{ijmax}^2 = 0.03, R_{loo}^2 = 0.71, RMS_{loo} = 0.24, RMS^{rand} = 0.30$$

$$N_{val} = 6, R_{val}^2 = 0.63, RMS_{val} = 0.26$$

Aquí, R es el coeficiente de correlación y R_{ijmax} la correlación máxima entre pares de descriptores. La capacidad predictiva de la ecuación QSAR es satisfactoria según sugieren los parámetros estadísticos de calibración, validación cruzada y externa ($R \geq 0.7$) y aleatorización-y ($RMS^{rand} > RMS_{cal}$).

Los descriptores independientes de la conformación que posee nuestro modelo QSPR pueden calcularse fácilmente.

Finalmente, se demuestra que las 6 moléculas de validación están contenidas dentro del dominio de aplicación del modelo QSAR hallado, por lo que sus predicciones pueden considerarse confiables.

4. Conclusiones

A través de una representación aditiva de los descriptores de mezcla, es posible establecer un modelo QSAR lineal que predice de manera aceptable la actividad insecticida de los aceites esenciales en *Tenebrium castaneum*. La Ec. 2 permite predecir esta actividad en cualquier aceite esencial que pertenezca al dominio de aplicación del modelo, aún si el aceite no dispone del valor experimental de LC_{50} . El estudio actual constituye un punto de partida para el estudio de otras propiedades de interés en aceites esenciales.

Agradecimientos. Se agradece a CONICET (PIP0311).

Referencias

- [1] Basic and Applied Aspects of Biopesticides, K. Sahayaraj (Ed.), Springer, India, 2014
- [2] C. Hansch, A. Leo, Exploring QSAR. Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology. American Chemical Society. Washington, D. C, 1995.
- [3] N. C. Comelli, O. E. Romero, P. A. Diez, C. F. Marinho, P. Schliserman, A. Carrizo, E. V. Ortiz, P. R. Duchowicz, J. Agric. Food Chem., 2018, 66, 12855-12865
- [4] S. Moharrampour, M. Negahban, Plant Essential Oils and Pest Management. In: Basic and Applied Aspects of Biopesticides, K. Sahayaraj (Ed.), Springer, India, 2014



- [5] ACD/ChemSketch, 2019. www.acdlabs.com
- [6] PaDEL-Descriptor, 2019. <http://www.yapcwsoft.com>
- [7] H. Hong, Q. Xie, W. Ge, F. Qian, H. Fang, L. Shi, Z. Su, R. Perkins, W. Tong, J. Chem. Inf. Model., 2008, 48, 1337-1344
- [8] QuBiLS-MAS, J. R. Valdés-Martín, Y. Marrero-Ponce, C. R. García-Jacas, K. Martínez-Mayorga, S. J. Barigye, Y. Silveira Vaz d'Almeida, H. Pham-The, F. Pérez-Giménez, C. A. Morell, J. Cheminform, 2017, 9, 35-61
- [9] C. Rojas, P. R. Duchowicz, P. Tripaldi, R. Pis Diez, J. Chromatogr. A, 2015, 1422, 277-288
- [10] P. R. Duchowicz, E. A. Castro, F. M. Fernández, MATCH Commun. Math. Comput. Chem., 2006, 55, 179-192
- [11] P. Gramatica, QSAR Comb. Sci., 2007, 26, 694-701
- [12] Matlab R2013a, The MathWorks, Massachusetts, USA, <http://www.mathworks.com>

Sección 14- Química Teórica y Computacional
**INTERACCIONES MOLECULARES NO COVALENTES "HOST-GUESS" EN
COMPUESTOS DE INCLUSIÓN MULTIMOLECULAR**

Andre Nicolai Petelski,^{a,c} Silvana Carina Pamies,^a Agustín Gabriel Sejas,^a Nélida María Peruchena,^{b,c} Gladis Laura Sosa^{a,c}

a. Grupo de Investigación en Química Teórica y Experimental (QuiTEx), Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Resistencia, Universidad Tecnológica Nacional, French 414 (H3500CHJ), Resistencia, Chaco, Argentina. E-mail: glsosa@frre.utn.edu.ar.

b. Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Avenida Libertad 5460, 3400 Corrientes, Argentina. E-mail: arabeshai@yahoo.com.ar.

c. Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino, IQIIBA-NEA, UNNE-CONICET, Avenida Libertad 5460, 3400 Corrientes, Argentina

Introducción. Un área de investigación donde se observa que las interacciones no covalentes (INC) juegan un papel definitorio es sin duda la química supramolecular, mediante el autoensamblaje de moléculas, es decir, cuando varias moléculas se asocian no covalentemente para formar una caja molecular que puede alojar en su interior distintos iones como huéspedes. Las INC son responsables tanto de mantener la cavidad, como de mantener al huésped dentro de ella. La investigación de estos sistemas ha suscitado un gran interés debido a sus prometedoras aplicaciones en el secuestro de pequeñas moléculas, gases y especies iónicas.

En este trabajo, hemos realizado un estudio DFT-D sobre un conjunto de compuestos de inclusión multimoleculares basados en moléculas de melanina (M) y ácido cianúrico (AC). Se analizan en profundidad las interacciones involucradas en el proceso de autoensamblado de varios clústeres (M_4 , AC_4 y M_2AC_2) y se muestra la flexibilidad de las moléculas de M y AC para formar espacios confinados. Luego estudiamos la capacidad de los complejos para albergar especies monoatómicas iónicas y neutras como Na^+ , Cl^- y Ar. Como así también pares iónicos, (Na^+Cl^-). Metodología. Se realizaron cálculos de estructura electrónica utilizando la teoría del funcional de la densidad con corrección de dispersión al nivel $\omega B97XD/6-311++G(d, p)$ ¹. Las energías de enlace fueron calculadas con la aproximación de Fonseca Guerra², como la suma entre la energía de interacción de los complejos y la energía de deformación, $\Delta E_{bond} = \Delta E_{int} + \Delta E_{def}$. La primera fue descompuesta en energía de encapsulamiento ΔE_{enc} y energía de enlace de hidrógeno ΔE_{HB} . Las energías de encapsulamiento fueron determinadas como la diferencia entre la energía del complejo de inclusión multimolecular y suma de la energía del anfitrión más la energía del huésped. Las INC fueron analizadas dentro de la Teoría de Átomos en Moléculas, (AIM)³ utilizando los programas AIMALL⁴ y Multiwfn⁵. Las superficies de potencial electrostático molecular se generaron mediante el mapeo del potencial electrostático $V(r)$ sobre las superficies de densidad electrónica. El análisis de descomposición de la energía se realizó con el programa LMOEDA⁶.

Resultados. Nuestro estudio ha demostrado que estas supermoléculas pueden formar cavidades confinadas similares a los calixarenos⁷ con la capacidad de albergar pequeñas especies atómicas. Mientras que la cavidad es creada por enlaces de hidrógeno, en la mayoría de los casos las especies huésped se encapsulan debido a las interacciones con los sistemas π de M y AC. Las energías de encapsulación

obtenidas varían de -2 a -65 kcal mol⁻¹. Un análisis detallado de la descomposición de la energía (EDA) respalda el hecho de que el anillo de triazina de AC es superior al de la M para capturar los iones cloruro. El análisis conjunto de la descomposición de la energía, de la topología de la densidad electrónica, y de los mapas de potencial electrostático, revelan la naturaleza de las interacciones huésped-anfitrión en el espacio confinado.

Conclusiones. Este estudio estructural, energético y electrónico profundo demostró que el esqueleto de triazina de AC es más robusto para capturar un huésped iónico. El grupo de AC forma el mejor compuesto de inclusión multimolecular, capaz de albergar a las tres especies (Na⁺, Cl⁻ y Ar) y mantener su estructura de jaula; se encontró también que las supermoléculas de AC podrían actuar como un receptor dual de pares iónicos. Además, nuestros cálculos muestran que la M puede retener el anión con sus grupos amino (N-H...Cl⁻), mientras que el AC puede coordinar los cationes con sus grupos ceto (C=O...Na⁺). Una sola supermolécula de AC en forma de jaula, es más estable que su estructura abierta en ~ 5 kcal mol⁻¹. En los otros casos, los enlaces de hidrógeno adicionales, que se crean en los complejos cíclicos, no son suficientes para compensar el debilitamiento de las interacciones debido a la flexión molecular. Por lo tanto, con las modificaciones covalentes adecuadas, el AC parece ser *el bloque de construcción más versátil* para sintetizar compuestos de inclusión supramoleculares a través de enlaces de hidrógeno. También las estructuras estudiadas, con forma de jaula, podrían servir como modelos para construir nuevos "hosts" heteromoleculares. Creemos que estos hallazgos podrían inspirar el diseño de nuevos compuestos de inclusión heteromoleculares basados en triazinas y enlaces de hidrógeno.

Referencias

- (1) J.-D. Chai and M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 6615–6620.
- (2) C. Fonseca Guerra, H. Zijlstra, G. Paragi and F. M. Bickelhaupt, Telomere Structure and Stability: Covalency in Hydrogen Bonds, Not Resonance Assistance, Causes cooperativity in Guanine Quartets, *Chem. – Eur. J.*, 2011, 17, 12612–12622.
- (3) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, UK, 1990.
- (4) T. A. Keith, AIMAll (Version 11.12.19), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2011, aim.tkgristmill.com.
- (5) T. Lu and F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.*, 2012, 33, 580–592.
- (6)a. P. Su and H. Li, Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions, *J. Chem. Phys.*, 2009, 131, 014102.b. 41 M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery, General Atomic and Molecular Electronic Structure System, *J. Comput. Chem.*, 1993, 14, 1347–1363.
- (7) A. O. Ortolan, I. Østrøm, G. F. Caramori, R. L. T. Parreira, E. H. Da Silva and F. M. Bickelhaupt, Tuning Heterocalixarenes to Improve Their Anion Recognition: A Computational Approach, *J. Phys. Chem. A*, 2018, 122, 3328–3336.



15-Radioquímica y Química Nuclear



**ESTUDIOS AVANZADOS SOBRE REACCIONES SECUNDARIAS EN UN
REACTOR NUCLEAR: LA PRODUCCIÓN DE ^{48}V**

Sandra Siri¹, María Sol Segovia², Isaac Marcos Cohen²

**¹ Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Ezeiza, Presbítero
González y Aragón 15, B1802AYA, Buenos Aires, Argentina**

**² Facultad Regional Buenos Aires y Centro de Tecnologías Químicas,
Universidad Tecnológica Nacional, Medrano 951, C1179AAQ Ciudad Autónoma
de Buenos Aires, Argentina**

ssiri@cae.cnea.gov.ar

Las reacciones secundarias en los reactores nucleares se producen a través de mecanismos poco frecuentes, en los que una reacción primaria da origen a una partícula capaz de originar una segunda reacción. Estas reacciones se generan a través de dos esquemas primarios: a) reacciones inducidas por tritones, producidos por reacción (n,α) sobre ^6Li , isótopo estable de litio; b) reacciones inducidas por protones de retroceso, resultantes de las interacciones de los neutrones con compuestos hidrogenados.

Las reacciones secundarias inducidas por los tritones generados en la irradiación de litio con neutrones fueron caracterizadas apenas unos pocos años después de la construcción del primer reactor nuclear (Knight y colaboradores, 1949), pero durante años se estudiaron como una curiosidad sin aplicación directa. Entre los escasos trabajos relacionados con aplicaciones de tales reacciones puede mencionarse el de Thomas y colaboradores (1965), quienes propusieron un método para la preparación de ^{18}F a partir de la irradiación con neutrones de Li_2CO_3 . Cohen y colaboradores (1987) y De Goeij (2003) desarrollaron métodos para la determinación de litio y de oxígeno, respectivamente, con base en reacciones secundarias inducidas sobre litio, mientras que Siri y Cohen (2009) demostraron la existencia de la reacción $^{46}\text{Ti}(t,n)^{48}\text{V}$ a partir de la irradiación de titanato de litio en un reactor nuclear; adicionalmente, estudiaron la posibilidad emplear al producto de esta reacción secundaria como trazador, a escala de laboratorio.

El presente trabajo describe los estudios avanzados realizados por los autores para la producción de ^{48}V mediante reacciones secundarias en un reactor nuclear. El ^{48}V , único trazador radiactivo viable para vanadio, no se produce por reacciones convencionales en un reactor nuclear. Los estudios para su producción mediante reacciones secundarias comprenden cuatro diferentes alternativas, las primeras ya mencionadas: a) reacciones inducidas por tritones, producidos por reacción (n,α) sobre ^6Li ; b) reacciones inducidas por protones de retroceso, a partir de las interacciones de los neutrones con compuestos hidrogenados. Cada una de ellas, a su vez, involucra dos posibilidades: 1) la partícula que origina la reacción secundaria en el material es producto de una reacción primaria sobre un componente del blanco original; 2) la partícula que induce la reacción secundaria se produce a partir de una reacción primaria en un compuesto independiente. En este caso, el compuesto precursor de la reacción inicial y el blanco secundario deben mezclarse íntimamente.

La irradiación de un blanco único, precursor común de las reacciones primarias y secundarias, conlleva como ventaja el hecho de que la partícula originada en la reacción primaria tiene alta probabilidad de encontrar al nucleido blanco que dará origen a la

segunda reacción nuclear. Este es el caso del tritón, con relación a la reacción $^{46}\text{Ti}(t,n)^{48}\text{V}$ y del protón, en la reacción $^{48}\text{Ti}(p,n)^{48}\text{V}$. Como contrapartida se señala el hecho de que las condiciones experimentales no pueden cambiarse: el escenario es el mismo en todos los casos. Cuando la partícula que da origen a la reacción secundaria se produce a partir de una reacción primaria en un compuesto independiente, el diseño experimental consiste en la mezcla íntima de dos matrices, siendo una de ellas la que, a partir de la reacción primaria, produce la partícula que induce la segunda reacción. El diseño experimental es más versátil: por ejemplo, es posible usar compuestos enriquecidos en ^6Li o con mayor número de protones en su composición. En este caso, el mayor problema consiste en asegurar la mezcla íntima de los componentes y la reproducibilidad de los resultados.

El cuadro de las irradiaciones efectuadas se resume de la siguiente manera:

a1) Blanco: Li_2TiO_3

a2) Blanco primario: $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ (alternativamente, $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ enriquecido en ^6Li); Blanco secundario: TiO_2

b1) Blanco: $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$

b2) Blancos primarios: ácido ascórbico y sulfato de amonio; blanco secundario: TiO_2 .

Las muestras, del orden de 100 mg fueron pesadas, envasadas y acondicionadas en cápsulas de irradiación de aluminio. Los ciclos de irradiación empleados fueron del orden de 1 a 24 hs. Finalizada la irradiación, y luego de un decaimiento **entre 9 y 90 días** las muestras fueron medidas con dos detectores de germanio hiperpuro, con resolución de 1.97 keV y 1.85 keV (FWHM) respecto del pico de 1332,5 keV de ^{60}Co respectivamente, y eficiencia relativa de 18% y 35%. Los datos fueron procesados con el programa GammaVision-32, de Ortec.

Los resultados numéricos no arrojan diferencias muy significativas. Las irradiaciones donde los tritones son las partículas bombardeantes muestran mejores resultados que aquellas donde los protones inducen la formación de V-48, si se toma en cuenta el número de partículas por átomo del blanco. Y en el caso de los tritones se percibe la tendencia a obtener mejores rendimientos cuando blanco y partícula se encuentran en una misma molécula, en lugar de las mezclas íntimas ensayadas. La desventaja que presenta esta situación, pensando en la posible obtención de otros nucleidos por el mismo método, es la dificultad para disponer de compuestos formados por litio y blanco primario. Una alternativa viable sería incrementar la cantidad de tritones a partir del uso de cantidades crecientes de carbonato de litio enriquecido en ^6Li en mezclas íntimas.

A partir de este estudio se comprueba la factibilidad del uso de reacciones nucleares secundarias con miras a obtener nucleidos cuya producción no es posible en reactores nucleares, en escala de trazador.

REFERENCIAS

- Cohen IM, Magnavacca C, Baro GB (1983b) Some Reaction Cross-Sections for Molybdenum in a Fission Spectrum. *Radiochimica Acta* 34, 157
- Knight JD, Novey TB, Cannon CV, Turkevich A (1949) Activities from tritium bombardment in neutron irradiation of lithium salts: (t,n) reaction on oxygen and sulfur. Report AECD-2567-F, 1916
- Siri S, Cohen IM (2009) Production of ^{48}V in a nuclear reactor via secondary tritons. *Radiochimica Acta* 97, 543



- Thomas Jr CC, Sondel JA, Kerns RC (1965) Production of carrier-free fluorine-18. Int. J. Appl. Rad. Isotopes 16, 71.

REMOCIÓN DE CERIO DE SOLUCIÓN ACUOSA E INMOVILIZACIÓN EN FASE CRISTALINA DE VITROCERÁMICO

Ariana Salvia¹, Pablo M. Arnal^{1,2,*}

1. Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Camino Centenario y 506, CC 49, B1897ZCA, M. B. Gonnet – La Plata, Province of Buenos Aires, Republic of Argentina.

2. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, 1900, La Plata, Province of Buenos Aires, Republic of Argentina.

*Autor de correspondencia: arnal@cetmic.unlp.edu.ar

Introducción

En el ciclo del combustible nuclear, cuando isótopos de U se queman mediante reacciones de fisión nuclear en un reactor¹, se forman elementos actínidos. Algunos de estos actínidos poseen isótopos radioactivos que continúan su descomposición radioactiva por año o incluso centurias. En caso de accidente o atentado, estos elementos podrían alcanzar el ambiente.

La investigación y desarrollo de materiales que recuperen e inmovilicen actínidos está dificultada por su radioactividad. Sin embargo, el uso de sustitutos de actínidos (isótopos estables de otros elementos que se comportan químicamente como actínidos²) simplifica la investigación.

Debido a la radioactividad, los procesos con actínidos deben ser tan simples como sea posible. En este trabajo, probamos la hipótesis de que las partículas coloidales núcleo@cáscara ($\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$) remueven de solución acuosa un sustituto del plutonio (el cerio) y forman, después del tratamiento térmico, un vitrocerámico donde el Ce se aloja en esferoides cristalinos de ZrO_2 .

Resultados

Las partículas coloidales $\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ remueven significativamente Ce de soluciones acuosas en menos de 3 h.

$\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ con Ce en su superficie se convierte en un vitrocerámico durante un tratamiento térmico hasta 1000 o 1450 °C. El vitrocerámico está formado por una fase silícea amorfa que contiene en su seno esferoides cristalinos de ZrO_2 donde se encuentra el Ce.

La cristalización del ZrO_2 durante el tratamiento térmico se produce en dos etapas centradas a 300 y a 900 °C. La presencia de Ce en la circonia cristalina no modifica significativamente la estructura cristalina del ZrO_2 , pero influye sobre el proceso de formación del vitro-cerámico.

Discusión

En este trabajo encontramos que $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2$ recuperó Ce de una solución acuosa en sistemas estancos y que las partículas de $\text{ZrO}_2@\text{SiO}_2$ con Ce en su superficie se transforman durante un tratamiento térmico hasta 1000-1450 °C en un vitrocerámico con cristales esferoidales de ZrO_2 que contienen Ce.

El comportamiento de Ce(IV) en solución acuosa es bastante complejo. El Ce (IV) forma especies monoméricas, oligoméricas y poliméricas, cuyo equilibrio depende directamente de factores experimentales como el pH, la edad de la solución, la concentración de Ce(IV), así como la concentración de oxi-aniones como nitrato y sulfato con los cuales se compleja³.

Los cationes monoméricos y oligoméricos de Ce(IV) de la solución se unen en general a la superficie de los sólidos mediante intercambio iónico.

Durante el tratamiento térmico, las altas temperaturas alcanzadas permitieron que los átomos en partículas coloidales alcanzaron una importante difusión en el seno del material. Así, los átomos de todo el material pudieron reordenarse y convertirse en un vitrocerámico. El ZrO₂ que formaba la cáscara en ZrO₂@SiO₂ y el Ce(IV) sobre su superficie terminan atrapados en una matriz silícea amorfa formada por la sílice originalmente en el núcleo de las partículas coloidales.

El tratamiento térmico a 1000 °C (una temperatura algo inferior a la temperatura de Tamman de sílice amorfa: 1150 °C) permitió a los elementos del sólido difundir y formar cristales esféricos de ZrO₂ con Ce(IV), pero sin destruir la forma esférica de las partículas núcleo@cáscara. Un tratamiento térmico a 1450 °C, por encima de la temperatura de Tamman de la sílice, permitió una difusión atómica deformó las partículas esféricas individuales y produjo un vitrocerámico donde los cristales esféricos se hicieron más grandes que en experimentos a baja temperatura.

Hasta ahora, la investigación sobre la inmovilización del Ce(VI) sustituto de Pu en la vitrocerámica consideró procesos que comenzaron con precursores bien definidos. Un proceso sol-gel, por ejemplo, requiere condiciones de inicio cuidadosamente controladas para producir la estructura deseada.

En este estudio, removimos directamente el Ce(VI) sustituto de Pu de la solución con SiO₂@ZrO₂ e inmovilizamos Ce(VI) dentro de la fase cristalina del vitrocerámico, independientemente de la concentración de Ce(VI) en la fase líquida, con un tratamiento térmico del material. Por lo tanto, este estudio apoya la idea de que la inmovilización de actínidos se puede simplificar con SiO₂@ZrO₂ y que SiO₂@ZrO₂ podría recuperar actínidos directamente de las aguas en el ambiente en caso de una fuga accidental o intencional de material nuclear en el ambiente.

Conclusiones

En resumen, nuestro proceso de dos pasos primero elimina el Ce(IV) (sustituto de Pu) de la solución acuosa y luego permite la reestructuración del material por tratamiento térmico. El SiO₂@ZrO₂ con Ce(IV) sobre su superficie se convierte con un tratamiento térmico en un vitrocerámico con una fase silícea amorfa libre de Ce y esferoides cristalinos de circonia con Ce atrapado en su seno.

Agradecimientos

PICT-2014-2583.

Beca de Jóvenes graduados universitarios de la CICPBA.

Hans Bongard, Adrian Schlueter (microscopía electrónica), Wolfgang Schmidt (difracción de rayos X) y Ferdi Schüth del Max Planck Institut für Kohlenforschung (Alemania).



Referencias

1. Burakov, B. E., Ojovan, M. I. & Lee, W. E. *Crystalline Materials for Actinide Immobilisation*. (Imperial College Press, 2011).
2. Lopez, C. *et al.* Solubility of actinide surrogates in nuclear glasses. *J. Nucl. Mater.* **312**, 76–80 (2003).
3. Laufer, F., Yariv, S. & Steinberg, M. *The Adsorption of quadrivalent cerium by kaolinite*. *Clay Minerals* **19**, (1984).

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Trabajos por Autores

Autor	Trabajo/s
Abuin, Graciela	05-025
Acebal, Carolina	01-018,01-019,01-017
Acosta, Juan Manuel	02-008,02-006,09-002
Acosta, Mariano	01-009
Acuña, Maria Clara	12-042
Acuña, Miriam Gladys	12-042,12-024,12-026
Adam, Claudia	03-010,03-017
Aglietti, Esteban F.	05-018
Aguinaga, Maite	01-019,01-018
Aimaretti, Florencia Maria	06-012,06-002,06-008
Alberca, Lucas Nicolas	06-009
Alberini, Ivana	01-013,12-010
Albuquerque Vilela, Alessandra	12-057
Alcalde, Sandra	10-018
Alconchel, Silvia Alejandra	01-015,02-011
Alday, Julieta	05-002
Aleixandre Gorritz, Isabel	12-019,12-015
Alejo, Gabriel Esteban	12-039
Alfano, Ezequiel	11-001
Alice, Juan Ignacio	06-010
Allegretti, Patricia	03-012
Almaraz, Alejandra	02-009
Almodóvar Fernández, Isabel	12-019,12-015
Alonso, Angel	07-005,03-022,09-003
Alonso, Manuel	12-067
Alonso, Silvia del Valle	13-014,13-011
Altamirano, Marcela Susana	12-056
Álvarez, Dolores María Eugenia	14-005,14-007
Alvarez, Gisela	12-007,05-042
Alvarez, Gisela	12-053
Álvarez, Lucía	05-002
Alvarez, Mariana	02-010
Alvarez, Vera Alejandra	05-021
Alvarez, Vera Alejandra	05-037
Alvarez Echazú, María Inés	12-007,05-042
Alvarez Juliá, Jorge	04-006
Alvia Lucas, Jose	10-001
Alvira, Fernando	13-014,13-011
Amarillo, María Eugenia	01-002
Amparo Tranches Candido, Talita	11-004
Anaya Gil, Jorge	07-002
Angulo, Lucila Ayelen	10-021,10-017
Antezana, Pablo Edmundo	12-007,12-053,13-004

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Aphesteguy, Juan Carlos	10-004
Arancibia, Luz Alejandra	12-028
Arancibia-Opazo, Sandra	14-011
Aranda, Jorge Oswaldo	01-002,10-008
Arango Hoyos, Bryan Elith	14-012,04-007
Arcos, Nicolás Santiago	13-012
Arico, Fabio	05-012
Arnal, Pablo Maximiliano	05-019,05-064,13-016,05-032,05-054,15-002,05-062
Arroyo Máñez, Pau	06-013,06-014
Asens, Daniel	05-032
Asis, Silvia Elizabeth	03-020
Asmussen, Silvana Valeria	05-049
Astorga, Marcos	08-002
Atria, Ana María	02-002,02-001
Aubert, Monica Silvia	05-065
Avalis, Carlos Alberto	12-037,12-041
Avendaño Jimenez, Leonor Patricia	04-001
Ávila Orozco, Francisco David	01-018
Bálsamo, Nancy Florentina	14-005,14-007
Balverdi de Abreu, Fabio	10-010
Bandoni, Arnaldo	03-006
Barberia-Roque, Leyanet	13-003,13-002
Barberis, Florencia	05-005
Barrero, Carmen Raquel	12-065,04-006
Barrero Guevara, Laura Andrea	06-003
Barreto, Gastón Pablo	13-013,01-016,11-015,05-050
Barutti, Marta Estefanía	12-030,12-034
Basaldella, Elena	05-036,05-035
Battelli, Abril	05-033
Battista, Stella Maris	09-003,07-005,03-022,07-005
Baumann, Alicia Jeannette	12-024
Bellera, Carolina	06-010
Bellomo Peraza, Ana Inés	06-016
Bellotti, Natalia	13-003,13-002
Bellú, Sebastián	12-061,02-005,10-006,10-007
Beltran, Romina Alejandra	11-008,11-009
Benito, Damián	05-020
Bentz, Erika Natalia	14-013
Bermudez Tobon, Adriana	07-002
Bernal, Celina R.	05-056
Bernasconi, María Susana	08-003
Bertoluzzo, Alicia del Rosario	06-006
Bertoluzzo, María Guadalupe	06-006
Bertoluzzo, Nicolás	06-006
Bertoluzzo, Stella Maris	06-006
Bertoni, Fernando Ariel	02-005

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Bisceglia, Juan Ángel	12-045,12-046
Blanco, María de las Mercedes	03-018
Blanco Marrauai, Jihan	07-002
Blustein, Guillermo	05-003,03-002
Blustein, Guillermo	05-067
Boeykens, Susana	05-063,10-022
Bonelli, Pablo Ricardo	05-040,05-041
Bonilla Castañeda, Sandra Milena	05-009
Bonini, Norberto	11-016
Bordon, Alexander German	14-004,04-002
Bosco, Diego Martín	11-009
Botto, Irma Lia	02-004,02-003
Botto Iribarne, Juan	05-037
Boveris, Alberto	02-008,02-007,02-006
Bragas, Agostina	01-020
Brandán, Silvia Antonia	14-001,14-002
Brandana, Silvina	12-056
Bratovich, Celina	12-021
Bravo, Maria Virginia	03-010
Bravo Delgado, Luis Alberto	10-011
Brignole, Nélide Beatriz	10-005
Britos, Luciana	12-032
Bucci, Paula	13-005,10-009
Buffone Schab, Barbara Olga	01-002,10-008
Bultri, Julian	10-006
Burgos Paci, Maximiliano	04-009
Bursztyn Fuentes, Amalia Lara	05-054,05-032
Byrne, Christian Eduardo	05-026
Cabrera, Cristhian	14-003
Caglieri, Silvana Claudia	14-010
Caldo, Agustín J.	03-004
Calleri, Patricia	12-067
Camacho, Alberto	08-002
Camacho, Cristián Matías	06-004
Cambiaso, Mariana Luján	12-045
Campos, Sebastian	10-010
Cañarte Pin, Javier David	10-011
Candido, Sofia Leila	13-014
Canizo, Brenda	01-005
Cano, Leonardo	10-008
Cánovas, Laura	12-050
Capdevila, Veronica Elizabeth	05-052
Cappellari, María	13-006
Caracciolo, Néstor	05-063
Caram Romero, Franco Nahuel	06-009
Caravelli, Alejandro	10-009

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Carbone, María Laura	12-050
Carnevale, Juan Pablo	03-020
Carol, Eleonora	10-015
Carrá, Mariángeles	13-008
Carrara, Nicolas Ricardo	12-041
Carreño, Claudia	12-035
Carrillo Freire, Diego Mauricio	10-011
Carrizo, Brian	13-015
Carrizo, Fernando Martín	12-039
Carrizo, Maria Alejandra	12-034,12-030,12-032
Carvalho dos Santos, Clayane	10-003
Casarosa, Monica Raquel	10-018
Casco, María Adela	10-015
Casella, Mónica Laura	05-006
Casella, Mónica Laura	05-008,05-024
Castañeda Gómez, Jhon Fredy	07-001
Castillo, Marcelo	12-022
Castro, Eduardo Alberto	14-003,14-014
Castro, Gerardo Daniel	06-001
Castro, Iván Juan	12-039
Castro, José Alberto	06-001
Castro Delgado, Jennifer Roxanna	10-026,01-011
Castro Parodi, Mauricio	02-008
Castrogiovanni, Daniel	07-004
Catalá, Carlos	10-018
Catalano, Paolo	12-053
Cavassa, Alejandro Leonel	12-005
Caviedes, Diego Ivan	04-005,04-004
Cayo, Ines	12-030
Centurion Silva, Camila	05-001,12-002
Chafra Cantos, Evelyn Andrea	10-001
Chalapud, Mayra Carolina	05-038
Chaparro Acuña, Sandra Patricia	05-055
Charro, Elena	12-006
Chiachio, Carlos Alberto	01-004
Chiosso, María Eugenia	05-024
Ciampoli, Barbara	10-022
Ciannamea, Emiliano	05-038
Cienfuegos, Clarisa	12-047,12-048
Ciprian Ollivier, Jorge	09-004
Cipriani, María Gisela	11-010
Ciriaco, Andrea Silvana	12-028,12-022
Cives, Hugo Rodolfo	12-010,11-011
Cohen, Isaac Marcos	15-001
Colasanto, Carina	12-035
Colasurdo, Diego	03-012

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Colman Lerner, Jorge Esteban	01-002,10-008
Colombo, Victoria	12-036
Colombo Migliorero, María Belén	05-009,03-005
Comelli, Nieves	14-014
Comin, María Julieta	06-016
Conconi, Susana	05-035
Contreras, Matías	14-007
Contro, Brenda	01-020
Coppola, Roxana	05-025
Coppotelli, Bibiana	10-009
Córdoba, Carlos Alberto	12-037
Cornier, Patricia	12-023,06-007
Corvi, Maria Martha	06-009
Costantini, Martín Hernán	06-001
Coutinho, Éder	12-057
Cravero, Fiorella	14-009
Crema, Diego	14-010
Crivello, Mónica Elsie	14-005,14-007
Cruz, Micaela	10-024
Cubillos Lobo, Jairo Antonio	05-066
Cuello, Natalia Inés	05-058
Cukierman, Ana Lea	05-041,05-040
Cura, Sandra	12-055,12-040
Cutró, Andrea	03-001
D' Alessandro, Oriana	03-002
D'Accorso, Norma	05-025
D'Alessandro, Oriana	05-026,05-027
da Silva Figueredo, Jose Delorito	10-003
Daiane Diniz Soares, Graciele	11-004,11-005
Dalerba, Laura	12-056
Dalmaso, Pablo	08-001,13-010,13-012
Dambolena, María Sol	05-030
Dámbrosio, Marcela	10-008
Damiano, Alicia	02-008
Davies, Lilian Emilia	11-016,12-066
de Borbón, Liliana	12-050
de Celis, Jorge Pablo	10-004
de Faria Cardoso, Polyana	11-005,11-004
de Figueiredo, Ana karina	01-016
De Francesco, Pablo Nicolás	07-004
De Piante, Cecilia	05-043
De Pino, Verónica	05-046
De Seta, Elizabeth Graciela	10-017,10-021
Debandi, Ma. Valeria	05-056
Defeo, María Magdalena	04-010
Delgado, Daniel Ricardo	04-004,04-005

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Delgado, Fermín	02-010
Delgado, María Isabel	10-015,10-019
Della Rocca, Patricia Andrea	11-002,11-003
Della Rosa, Claudia	03-010,03-017
Delpupo, Macarena	03-011
Deluchi, Guido	12-058
Demonte, Adrián Gabriel	02-011
Dennehy, Mariana	02-010
Derita, Marcos G.	03-004
Desimone, Martín	01-014,05-039,13-004,12-053,01-021
Desimone, Martin	05-042,12-007
Detorre, Lucas	12-054,12-064
Deya, Cecilia	13-002,05-026,05-027,13-003
Di Genaro, Camila Belén	12-005
Di Leo Lira, Paola María del Rosario	03-011
Di Liberto, Melina G.	03-004
Di Salvo Barsi, Antonela	05-016
Di Virgilio, Ana Laura	13-016
Dias, Iris Valeria	12-004
Díaz, Alejandra	05-013
Díaz, Cristina	12-008
Díaz, Jimena Estela	12-045,12-046
Díaz, Leticia Beatriz	12-018
Díaz, Mónica F.	14-009,10-005
Díaz Gómez, María Isabel	06-001
Díaz Mora, Camila Andrea	01-011,10-026
Díaz Vázquez, Eva Daniela	03-021
Dietrich, Roque	06-009
Diez, Alejandra	12-036
Dobrecky, Cecilia Beatriz	03-011
Domini, Claudia Elizabeth	01-018,01-019
dos Santos Ferreira, Cristina	05-022
Duchowicz, Pablo	03-008,14-003,14-014
Durruty, Ximena	11-012,11-013
Echarte, Juan Martín	01-004
Echeverría, Gustavo A.	04-001
Echeverry Ramirez, David Gonzalo	01-003
Edelsztein, Valeria	12-013
Eisenack, Lucio Marcelo	12-033
Elhalem, Eleonora	06-016
Elordi, María Lucila	10-008
Enrique, Andrea	03-009,06-011
Escobar Caicedo, Angélica María	05-066,05-067
Escudero, Ricardo	05-025
España, Pierine	07-003
Espinosa, Teresa Genara	12-026

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Espinoza Lucas, Angie	10-001
Esquenoni, Sylvia	05-065
Esteban, María Agustina	08-003
Eylenstein, Andrés	05-026
Eyler, Gladys Nora	13-013,05-050
Ezquerria Riega, Sergio Dario	03-015
Fabian, Lucas	03-006
Falcone, Bruno	06-014
Farenzena, Sonia	12-012
Farfán, Ramón Antonio	12-032
Farías, María Edith	11-001
Faroppa, María Laura	05-006
Faurie, Maria Eugenia	03-017
Favatela, María Florencia	05-058
Fernandes, Sergio Antonio	05-009
Fernández, Damián Carlos	01-004
Fernández, Liliana Patricia	01-010,01-009
Fernández, Mariela	13-003
Fernandez Cirelli, Alicia	10-025
Fernandez Luco, Luis	05-063
Fernánsez, Marisa	10-018
Ferrarotti, Nidia	02-007
Fetsis, Pablo	05-045
Fierro, Angélica	14-011
Figueroa Fornaro, Juan Pablo	10-013
Fiorentini, Emiliano Franco	01-005
Fissore, Eliana	11-006
Fitó Friedrichs, Gretel	12-058,12-059
Fittipaldi, Antonela	07-004
Flamini, Laura Inés	12-014
Flor, Sabrina Andrea	03-011
Flores, Enrique Ismael	12-039
Flores, Gabiella Ramos de Menezes	11-005
Foglia, Lucia	12-007
Foglia, Silvia	12-053
Fonticelli, Mariano	12-051
Formosa Lemoine, Florencia	06-001
Fossati, Ana Beatriz	13-001
Fracassi, Luciana	05-037
Fraile, Miriam	12-004
Francois, Nora Judit	05-056
Franqueira de Toledo Sartor, Tais Carolina	11-004,11-005
Frascaroli, María Inés	02-005,12-061
Frenzel, Romina	05-028,05-029
Fuentes, Soraya	05-030
Fuentes Mora, Mauren	12-041

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Fungo, Fernando	13-006
Gaitan Ibarra, Ricardo	07-002,03-019
Galagovsky, Lydia R.	12-011,12-017,12-020,12-013
Galarza, Ofelia Dora	12-003,12-001
Galdoporpora, Juan Manuel	01-014,05-039,12-007,12-053
Galeano, María Fernanda	12-055
Galelli, Mirta	05-061
Gallardo, Augusto Edgar	11-009
Gallo, Andrea Beatriz	12-010
Gallucci, Nicolás	13-010,13-012
Gámez-Espinosa, Erasmo	13-003,13-002
Gandolfi, Lucía	06-016
Ganuza, Agustina	06-009
Garate, Octavio	13-017
Garavaglia, Leopoldo	04-010
Garcia, Jorge Alberto	09-001
García, Mónica	05-067,05-003,03-002
García, Silvia	10-007,12-061,02-005,10-006
Garcia Cuniglio, Sabrina	05-042
García Martí, Jose	12-015,12-019
Garcia Radice, Nazarena	05-065
García Vaaracca, Cristian Andrés	08-003
Garcia Vior, Maria Cecilia	03-015
Garofalo, Federico Mariano	03-009
Garrido, Mariano	12-052,12-062
Garzón, Silvana Alejandra	11-016
Gatti, Marcela	08-002
Gatto, Carlos Humberto	12-021
Gavernet, Luciana	06-011,03-009,06-009
Geier, Florencia	01-002
Gelpi, Ricardo	02-008,02-006
Gely, Maria Cristina	05-052
Gerschenson, Lia	11-006
Gil, Raul Andres	01-010
Gilliard, María Belén	01-015
Giménez, Mariana Elisa	12-030
Giraldo, Liliana	05-043
Glorio, Alejandra	05-014
Gómez, Ivana María	01-002
Gómez, Marcelo Martín	12-035
Gómez Costa, Marcos Bruno	08-001
Gomez Delgado, Edward	05-040,05-041
Gómez Goás, Emilio David	05-062
Gomez Zacca, Daniel José	12-008
Gonzalez, Florencia Daiana	12-064
González, Juan Carlos	12-061,02-005,10-006

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Gonzalez, Maria Jose	02-004,02-003
Gonzalez, Maximiliano Ricardo	05-035
González, Natalia	01-017
Gonzalez Alejandro, María Evangelina	12-010,12-063,11-011
Gorsd, Marina Noelia	05-028
Gottero, Carolina	12-071
Goyeneche, María Alejandra	12-011
Gracia, Rocío	05-033
Grande, María del Carmen	04-006
Grassi, Yamila Soledad	10-005
Grimaldi, Agustina	12-041
Grimalt, Patricia	12-050
Griselda, Eimer	05-058
Groot de Restrepo, Helena	06-003
Gruber, Nadia	12-046,12-045
Grunblatt, Yamila	05-032
Guadalupe Casaloti, Lais	11-004
Guaymas, Omar Enrique	12-016
Gudiño, Esteban	12-054
Gudiño, Roberto Pablo	12-039
Guevara, Albano Martín	12-001
Gutiérrez, Maria Isela	10-010
Gutiérrez, Maria Marta	02-009
Gutierrez, Tomy	05-053
Gutierrez, Victoria Soledad	12-036,05-030,05-033
Hanazumi, Vivina	05-049
Hansen, Valentina	06-010
Hatamleh, Nadia	01-007,01-008
Hernández, Sandra Analía	12-012,12-027
Hernández Guance, Sabrina	04-011
Hernández Nuñez, Maury Sabrina	04-003,05-053
Herranz, Daniel	05-025
Hipedinger, Nora Elba	05-018,05-020
Hobsteter, Ariana	03-003
Holst, Virginia	03-003
Horst, María Fernanda	13-009
Huck Iriart, Cristián	05-002
Humpola, Maria Veronica	06-008
Humpola, Pablo	05-043
Ibañez Torres, Lidia	12-019,12-015
Ibar, Angelina	01-014,05-039
Idrovo, Alondra	11-006
Igartúa, Daniela Edith	13-011
Iglesias, Ana Laura	01-008,01-007
Iglesias, Silvia	12-053
Iglesias García, María Belén	03-020

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Iramain, Maximiliano	14-002,14-001
Irassar, Edgardo Fabián	05-016
Iriarte, María Elena	05-065
Irigoyen, Beatriz	14-006
Irurzun, Isabel	04-010,04-011
Isla, Maria Ines	03-006
Islas, Soledad	02-009
Izidoro, Maiqui	11-005,11-004
Jacobo, Silvia	13-009
Janeiro Tudanca, Ana	12-059
Jhonatam, Jhonatam de Oliveira Carvalho	10-003
Jimenez, Rocío	14-005
Jios, Jorge Luis	04-001
Jorge, Lilian Cristina	14-004,04-002
Jorge, Maria Josefa	14-004
Jorge, Nelly Lidia	14-004,04-002
Juarez, M. Patricia	10-019
Jurado Zavaleta, Marcelo Alejandro	12-032
Kilimciler, Natalia Beatriz	12-046
Labadie, Natalia	03-016
Laborde, Mariana Belen	11-015
Lafuente, Leticia	12-016,03-007
Lagier, Claudia M.	05-014
Lairión, Fabiana	02-007,02-008,02-006
Lamas, Diego G.	05-060,05-057
Lampert, Damian	12-029
Langer, Peter	03-005
Lantaño, Beatriz	03-015
Lanús Mendez Elizalde, Matías	02-012
Laplagne Sarmiento, María Cristina	12-008
Larrondo, Susana A.	05-060,05-057
Larsen, Diego	05-037
Lassalle, Verónica	05-058,13-009
Laurella, Sergio	03-012
Lavecchia, Martín José	12-051
Laveglia, Agustín	05-015
Lavorante, Maria Jose	01-006
Lázaro, Claudia	10-018
Lazarowski, Alberto	09-002
Lazarte, Silvia Vanesa	12-003
Lazzaro, Matias	05-065
Legnoverde, Soledad M.	05-036
Leis, Analia Susana	10-013,10-014
Leis, Florencia	13-016
Lema, Elvira Leonor del Valle	12-003,12-001
Lepez Arancibia, Melisa Anabel	01-012

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Lick, Daniela	05-008
Liprandi, Domingo Antonio	12-037
Lizarazo, Annie	05-045
Llamas, Natalia	01-019,01-018
Lo Fiego, Marcos J.	03-003
Lobayan, Rosana Maria	14-013
Lombardi, María Bárbara	05-020
Lombardi, Rina Marta	05-046,05-047
Long, Leonel A.	05-064,05-054,05-062,05-019
Lopez, Ayelen	01-012
López, Gabriel Diego	06-001
Lopez, Javier Alejandro	06-003
López, Jéscica Noemí	12-010
López, Rosmari	10-010
López Corral, Ignacio	12-031
López Pedrajas, Rosa	12-019,12-015
Loria, Karina	11-001
Lozano, Hernán	01-008,01-007
Luczywo, Ayelen	03-020,06-005
Ludueña, Leandro	05-053
Lufrano, Daniela	07-004
Luna, Gloria Liliana	12-070,11-017
Luquez, Lucia Mercedes	03-015
Mac Donagh, María Elicia	10-015
Magariño, Micaela	01-016
Maggio, Sonia	12-004
Malanca, Fabio Ernesto	04-009,10-016,12-038
Malanga, Gabriela	12-060
Malisani, Alejandro	05-033,02-010
Maltese, Andrea Verónica	12-014
Mangani, Adriana del Luján	10-010
Mangiameli, María Florencia	02-005
Mangiameli, María Florencia	12-061
Mangione, María Inés	13-006
Mansilla, Karina E.	12-048,12-047
Marambio Soto, Matias	14-011
Maraulo, Gaston Ezequiel	05-022
Marchak, Griselda Marilú	12-024
Marchese, Guido	05-063
Marchetto, Lucia	03-011
Marchisio, Bettina Laura	10-021,10-017
Márcia, Márcia Silva Matos	10-003
Marcipar, Iván Sergio	05-014
Mardones, Lucas	05-036
Margaría, Cecilia	05-005
Mariscal, Agustín	12-036

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Marschoff, Carlos Miguel	04-006
Martín, Pedro	06-011
Martín, Sandra Elizabeth	03-021
Martínez, Horacio José	12-010,12-021
Martinez, Luis Manuel	13-014
Martinez, Maria Jimena	14-009
Martínez, María Julia	11-001
Martinez Amezaga, Maitena	06-015
Martinez Zambrano, Jose Jobanny	05-004,05-055,05-066,05-045
Martini, María Belén	03-010
Martucci, Josefa Fabiana	05-038
Martucci, Josefa Fabiana	05-051,05-049
Marzari, Gabriela	13-006
Mascheroni, Rodolfo Horacio	11-003
Masci, Eliana	11-001
Mazzieri, Vanina	12-041
Mazzobre, Maria Florencia	05-022
Mebert, Andrea	12-007
Mebert, Andrea	12-053
Medina, Gladis Edith	12-024
Medina, Gladis Edith	12-042
Medina, María Belén	01-013
Mentasti, Luciana	01-016,13-013
Mercader, Roberto C.	05-054
Mercado, Adela	12-066
Mercatante, Maria del Milagro	11-008
Merelli, Amalia	09-002
Merlo, Andrea Beatriz	05-006,05-024
Michel Torino, Mateo	05-002
Miguel, María de la Paz	05-017
Mijailovsky, Sergio	10-019
Miskoski, Sandra	12-056
Miyazaki, Silvia	05-061
Modesti, Mario Roberto	14-005,14-007
Moglioni, Albertina	03-006,03-018
Molina, José	11-016
Molina, Pablo Fernando	13-013
Mollo, María Cruz	12-046,12-045
Monaco, Camila	05-042
Monesterolo, Milena Vanina	11-008,11-009
Montalto, María	06-001
Montanari, Jorge	13-014,13-005
Montaño, Gabriela	10-023
Montes, María Luciana	05-054
Montiel Schneider, María Gabriela	05-058
Montti, María Isabel	01-013

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Monzón, Jorge D.	05-035
Moralejo, María del Pilar	12-031,10-012
Morales, Celina	02-008,02-006
Morales Loaiza, Aldemar	07-001
Morcillo, Marina Florencia	01-014,05-039
Morelli, Irma	10-009
Moreno, Juan Carlos	05-043
Moreno Collado, Eugenia	12-019,12-015
Moscatelli, Valeria Andrea	03-011
Mouly, Agustina	05-044
Municoy, Sofia	13-004
Munitz, Martin	01-013
Muñoz, Vanesa Alejandra	01-009,01-010
Muñoz Camargo, Carolina	06-003
Muriach Saurí, Borja	12-015,12-019
Muruaga, María Gabriela	12-009,10-002
Muruaga, María Laura	10-002,12-009
Musci, Juan José	05-023
Muzzio, Mariana E.	01-020
Nappa, Nora Raquel	12-018,12-025
Naspi, Mariana	10-018
Nazareno, Mónica Azucena	13-010,13-012
Nicolao, Erika	05-038
Nisovoy, Alicia	05-030
Nope Vargas, Eliana	05-055,05-028
Novoa, Martin	01-013
Nunell, Gisel	05-040,05-041
Oberti, Tamara	05-037
Ocampo, Ana	12-071
Ocon, Pilar	05-025
Odetti, Héctor Santiago	12-043,05-043
Ohanian, Gabriela	08-003
Ojeda, Carlos Alberto	10-025
Olalla-La Torre Peregrín, Gonzalo	12-015,12-019
Olivetti, Christian	12-007,05-042
Olivetti, Christian	12-053
Ollier, Romina	05-037,05-021
Olmos, Graciela Viviana	05-010,05-048,12-069
Onaindia, Celeste	03-017
Oppezzo, Guido Alejandro	12-044,03-018
Orcellet, Nora Isabel	12-021
Orelli, Liliana Raquel	12-045,12-046
Orihuela, Pablo Santos	12-053
Orofino, Lucrecia	10-008
Orona, Gisela Cecilia	05-056
Ortiz, Erlinda	14-014

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Ortiz Delgado, Claudia Patricia	04-005,04-004
Ospina Quintero, Natalia	12-017
Oviedo Villero, Juan	03-019
Padin, Emilse Verónica	11-014
Páez, Luis Alexander	05-004
Pagano, Ana Maria	11-015,05-052
Palermo, Valeria	05-009,03-005
Palestro, Pablo	06-011
Paliza, Maria Laura	13-010
Pamies, Silvana Carina	14-015
Pandiella, Susana Beatriz	12-018
Paola, Analía	05-003,05-067,03-002
Parada, Jose	02-001,02-002
Paradells Navarro, Sara	12-019,12-015
Pardo, Helena	05-042
Paredes Peralta, Deidamia Melisa	10-020
Parma, Fernando	01-013
Pascualone, María José	08-001
Pasquale, Gustavo	05-004
Pastore, Valentina	06-011
Pecchia, Analía	12-050
Pedraza, David Ezequiel	12-066
Pelaez, María Paula	12-027
Pellegrini, Jorge Orlando	10-004,12-014
Peloc, Silvina	12-030
Perelló, Mario	07-004
Pereyra, Andrea	05-035
Pérez, Adriana del Carmen	01-015
Pérez, Andrés	11-007,14-008
Perez, Javier	05-053
Pérez, Miriam	03-002,05-067,05-003
Pérez, Natalia	10-018
Perez, Oscar	11-001
Perez Mora, Bárbara	02-005
Pérgola, Martín	05-001,12-002,12-020
Perna, Oriana	05-042
Peruchena, Nelida	14-015
Pessagno, Romina C.	10-025
Petelski, Andre Nicolai	14-015
Pierini, Beatriz Teresita	01-015,02-011
Piermattey Ditta, Jhoan	03-019
Pila, Andrea Natalia	14-004,04-002
Pila, Matias	03-012
Pincay Samaniego, Italo	10-011
Piol, María Natalia	10-023,10-022
Piqué, Luciana	06-010

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Piro, Oscar E.	04-001
Pizzio, Luis	05-012,05-066,05-028,05-029
Plano, Maria Fernanda	03-010
Pomilio, Alicia Beatriz	03-008,09-003,07-005,03-022,09-004
Ponce, Graciela	09-001
Ponzinibbio, Agustin	12-016,03-007
Ponzoni, Ignacio	14-009
Porcel de Peralta, Mauro	12-043
Porro, Silvia	12-029
Portalau, Graciela	10-018
Portilla Zuñiga, Omar M	05-008,05-007
Pot, Lisette	11-002
Prieto, Sofía C.	03-018,12-044
Profeta, Mariela Inés	04-002,14-004
Puelles, Mabel	01-007,01-008
Quezada, Andrés Orlando	09-001
Quiñones Segura, Cesar Augusto	01-003
Quintana Yanes, Dana	12-036
Quintero, Teresa del Carmen	12-056
Quinteros, Gisela Julieta	03-021
Quispe, Analía Judit	12-034
Radax, Johann	14-008
Raffaelli, Jose Maria	12-033
Rahhal, Viviana F.	05-015
Ramirez, Cristina	05-049
Ramirez Caballero, Gustavo	05-013
Ramírez Carvajal, Leidy Viviana	07-002
Ramirez Martinez, Erica	01-006
Ramos, Pamela Belén	05-050
Ramos, Silvina Gabriela	13-007,05-059
Raviol, Fabricio Hernán	12-010,01-013
Rebechi, Silvina	12-071
Regueiro, Marcelo	09-002
Renfijes, Ruth Valeria	12-034
Repetto, Gustavo	02-007
Repetto, Marisa Gabriela	02-006,09-002,02-008,02-007
Retta, Daiana	01-021,03-011
Reynoso, Rodrigo	05-004
Ricci, Mónica	05-005
Richmond, Victoria	06-013,06-014
Rietmann, Alvaro	06-003,06-002
Rimondino, Guido	10-016
Risso, Susana	10-018
Riveira, Martín Jorge	03-004
Robello, Elizabeth	12-060
Roble, María Beatriz	12-065

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Robledo Candia, Leonardo Daniel	12-051
Roche, Luis Alberto	11-003
Rodrigues Amorim, Marcio José	12-002,05-001
Rodríguez, Ivana Fabiola	03-006
Rodríguez, Manuel	02-008,02-006
Rodríguez, María Alejandra	09-001
Rodríguez, María Daniela	12-026
Rodríguez, María Marcela	11-012,11-013
Rodríguez, Rodrigo	12-032
Rodríguez, Sergio Antonio	03-001
Roggiero, Augusto	12-049
Rojas, Ana María	11-006
Rojas, Javier	14-011
Rojas Sarmiento, Hugo Alfonso	05-045
Rojas Villa, Cristian	14-008,11-007,14-003
Romagnoli, Roberto	05-027
Romanelli, Gustavo	05-066,05-029,05-067,03-005,05-013,05-045,05-007, 05-012,05-055,03-002,05-005,05-008,05-004,05-028,05-009
Romano, Rosana	04-007,14-012
Romero, Jorge Marcelo	14-004,04-002
Rosa, Miguel Angel	01-020
Rosales, Manuel	03-001
Rouillet, Catalina	05-006
Rousserie, Hilda Fabiana	11-011,12-063
Ruiz, Danila Luján	04-008,03-012
Ruiz, Diego	05-005,05-004
Ruseckaite, Roxana Alejandra	05-051,05-049,05-038
Russo, Analia Verónica	13-009
Sabaini, María Belén	12-064,12-054
Sabatier, Laureano	06-011,03-009
Saber, Mariana Inés	05-065
Sagrera, Gabriel	03-014,03-013
Saladino, Antonieta Noelia	12-066
Salas, Juana	04-009
Salba Chilo, Andrea Carolina	12-034
Salcedo, Agustín	14-006
Saldís Heredia, Nancy Edith	12-035
Salvia, Ariana Elizabeth	15-002
San Román Nápoli, Florencia C.	01-019,01-018
Sanchez, Laura Mabel	05-021
Sanchis, Ivan	06-012
Santa Maria de la Parra, Lucía	02-013
Santiago, Cintia Cecilia	12-016
Santiago, Martín Alejo	13-013
Santos, Maria Victoria	13-005
Santucho Weimer, Néstor Mariano	05-011

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Saralegui, Andrea	10-022
Sarmiento, Paula	01-020
Sathicq, Angel Gabriel	05-008,05-055,05-045,03-002,05-012,05-013,05-007,05-067
Saxler, Antonio	01-016
Scheverin, Verónica Natalia	13-009
Schiappa Pietra, José Maximiliano	12-037,12-041
Schustik, Santiago ariel	14-009
Scian, Alberto N.	05-018,05-020
Scravaglieri, Antonella Marisol	06-016
Segovia, María Sol	15-001
Sejas, Agustin Gabriel	14-015
Selmi, Gonzalo Julián	05-027
Semprini, Diego	01-020
Shmidt, Maria Sol	03-018,12-044
Siano, Alvaro	06-002,06-003,06-008,06-012
Sierra, Marisa	05-031,05-034
Silbestri, Gustavo	03-003,12-031
Silva, Pedro	04-003
Silva Silva, Danna	01-001
Silva Sofrás, Fresia Melina	01-021
Simonceush, Jonathan	12-036,05-030
Siri, Sandra	15-001
Sleiman, Cristian Andrés	10-002
Soffietti, Jesica	03-017
Sosa, Gladis Laura	14-015
Sosa, Mariana	14-010
Soto, Edgardo Luis	02-004
Spaltro, Agustín	04-008
Spanevello, Rolando	13-006
Sparer, Agustín	14-008
Spinelli, Roque	06-002,06-003,06-008,06-012
Starevich, Viviana	10-009
Stefani, Pablo M.	05-038
Stejskal, Nadia	05-051
Stella, Carlos	12-067
Stratico, Dante Nicolas	06-013
Suarez, Sebastian	05-002
Suarez Anzorena, María del Rosario	05-060
Subovich, Gladys	01-013
Suhecki, Sabrina	03-018,12-044
Szewczuk, Nicolas Alejandro	03-008
Tacaliti, María Silvia	05-005
Taleb, María Claudia	05-010,05-048
Talevi, Alan	03-009,06-009,06-010
Talio, Maria Carolina	01-010,01-009
Tancredi, Pablo	13-017

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Tasca, Julia	11-015
Tiburzi, Maria del Carmen	12-033
Tocho, Erica	05-005
Tombesi, Norma	12-052,12-062
Torres, Andres	05-053
Torres, Pablo Sebastián	05-046
Torres Delgado, Kendra Esfania	10-001
Torres Leedham, Verónica María	01-004
Torres Verdún, Violeta	12-032
Toscani, Lucía	05-057
Toselli, Luis Alberto	11-008,11-009
Trejo, Sebastián	07-004
Trezza, Mónica	05-016,05-015
Trinelli, María Alcira	10-024
Tripaldi, Piercosimo	14-003,14-008,11-007
Tundo, Pietro	05-012
Tuttolomondo, María Victoria	12-007
Tuttolomondo, Victoria	01-014,05-039,12-053
Uberman, Paula Marina	03-021
Ulic, Sonia Elizabeth	04-001
Vaccaro, Elvira	12-067
Valderrama Córdoba, Yilber Alexis	07-001
Valencia, Ana Paola	10-022
Valino, Ana Laura	12-054
Vallo, Claudia	05-017
van Baren, Catalina	01-021,03-011,03-006
Vargas Sanchez, Yenni Lizbeth	05-055
Vázquez, Cristina	10-023,10-022,05-063
Vázquez, Darián	13-006
Vazquez, Patricia	05-009,03-005
Vazquez, Patricia	05-012
Vázquez, Sandra	12-025
Vazquez, Sandra Beatriz	01-012
Vega, Mabel del Carmen	01-012
Vega, Mariana Alina	12-031
Veiga, Lionel Sebastian	13-017
Vera, Claudia María Cristina	05-046,05-047
Vergara, Norma	12-028
Vergne, Carlos Rodolfo	12-049,12-068
Vila, Jesús Alberto	12-038
Villagra Baissac, Fabiana Alejandra	12-066
Villalba, Gaston Fernando	13-010
Villarreal de la Torre, David Jesus	01-011,10-001,01-001,10-011,10-026
Villemur, María Silvina	10-014,10-013
Vitale, Arturo Alberto	09-004
Vitale, Paula	05-050

XXXII Congreso Argentino de Química
Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019



Volpe, Maria Alicia	12-036,05-030,05-033
Wierna, Alejandro Javier	12-032
Wierna, Victoria	11-016
Williman, Celia	01-013,12-010
Wright, Viviana Loida	12-005
Wuilloud, Rodolfo	01-005
Ybarra, David Emanuel	13-011
Ybarra, Gabriel	13-017
Yúfera, Eva María	01-002
Yuki Matsumoto Henrique, Jennifer	05-001,12-002
Zambón, Alfio	12-047,12-048
Zambrano Bermúdez, Daniela	01-001
Zamora Pinargote, Joshua	01-001
Zampini, Catiana	03-006
Zapata, Luz Marina	12-021
Zaritzky, Noemi	13-005,10-009
Zerpa, Vanesa Estefania	11-003
Zucchi, Ileana Alicia	13-013
Zúñiga Reinoso, Alisson	01-001
Zurita, Mariano	10-007