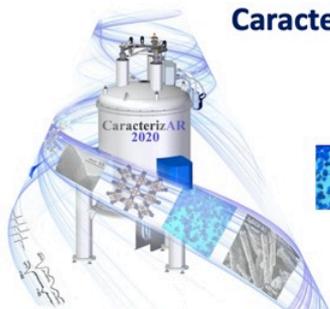


**CaracterizAR 2020 – Caracterización de Materiales**  
**1er Encuentro Virtual**  
**9 al 11 de septiembre de 2020**

**“Libro de Resúmenes”**





**CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales**  
**1er Encuentro Virtual**  
**9 al 11 de Septiembre de 2020**



**.UBA**farmacia y bioquímica  
FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA

## CaracterizAR 2020

### Autoridades

Dra. Albertina Moglioni (Directora del IQUIMEFA-UBA-CONICET)  
Dra. Cristina Arranz (Decana de la Facultad de Farmacia y Bioquímica - UBA)

### Comité Editorial y Organizador

Dr. Juan Manuel Lázaro Martínez (IQUIMEFA-UBA-CONICET)  
Dra. Yamila Garro Linck (IFEG-UNC-CONICET)  
Dr. Guillermo Javier Copello (IQUIMEFA-UBA-CONICET)  
Dra. Manuela García (IMBIV-UNC-CONICET)

### Compilación y Revisión

Dr. Juan Manuel Lázaro Martínez (IQUIMEFA-UBA-CONICET)

### Ilustrador

Leonel Garro Linck (IFEG-UNC-CONICET)

Datos de contacto: [caracterizar2020@gmail.com](mailto:caracterizar2020@gmail.com)

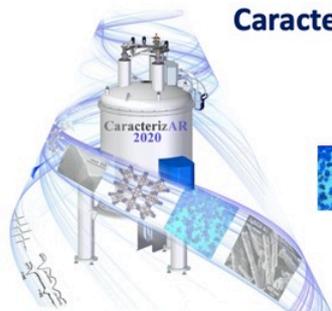
ISBN 978-987-86-6400-2



ISBN 978-987-86-6400-2

<https://doi.org/10.5281/zenodo.4035190>

página 2 de 176



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



**.UBA** farmacia y bioquímica  
FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA

### **Estimados Participantes:**

Es para nosotros un gran gusto y orgullo darles la bienvenida a este evento que dimos en llamar **CaracterizAR 2020**.

Gracias a la virtualidad del mismo, podemos asegurar el acceso a todo el público de manera gratuita y así también pudimos convocar a investigadores expertos y líderes en distintas técnicas aplicadas a la caracterización de los más diversos materiales y moléculas.

A lo largo de estos 3 días tenemos una agenda de Conferencias plenarias, Semiplenarias, presentaciones orales cortas y sesión de Posters en diversas áreas de interés.

Antes de comenzar, queríamos agradecer a los colaboradores, al comité científico y a los conferencistas que gentilmente aceptaron la invitación al encuentro.

Agradecemos en especial a la **Dra. Albertina Moglioni** (Directora del Instituto de Química y Metabolismo del Fármaco: **IQUIMEFA-UBA-CONICET**) por el apoyo brindado para llevar a cabo el evento y a la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad de Buenos Aires, como así también a nuestros sponsors (CAS instrumental y PerkinElmer).

Por supuesto, gracias a ustedes por la participación. Esperamos que disfruten y aprovechen en todo sentido del evento, no solo para conocer nuevas técnicas y aplicaciones o generar discusiones interesantes, sino para establecer colaboraciones propicias que tan valiosas son para la investigación diaria.

Toda la información del evento se encuentra en la página, que está constantemente siendo actualizada, y obviamente estamos a su disposición para cualquier consulta. Además, todas las actividades del evento podrán ser visualizadas en vivo y quedarán grabadas para que puedan verlas en cualquier momento que creen oportuno a través del canal de YouTube.

Muchísimas gracias!!!

**Comité Organizador**  
**CaracterizAR 2020**  
**Argentina, 9 de septiembre de 2020.**

Sitio web del evento: <https://sites.google.com/view/caracterizar2020/inicio>

Canal YouTube del evento: [https://www.youtube.com/channel/UC57tUdS\\_5su9sEEkclxnhCQ](https://www.youtube.com/channel/UC57tUdS_5su9sEEkclxnhCQ)

ISBN 978-987-86-6400-2



## Comité Organizador



**Dr. Juan Manuel Lázaro  
Martínez**

Investigador Adjunto IQIMEFA-  
UBA-CONICET

Facultad de Farmacia y  
Bioquímica (UBA)



**Dra. Yamila Garro Linck**

Investigadora Adjunta IFEG-  
CONICET

Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación (UNC)



**Dr. Guillermo Javier Copello**

Investigador Independiente  
IQIMEFA-UBA-CONICET

Facultad de Farmacia y  
Bioquímica (UBA)



**Dra. Manuela García**

Investigadora Asistente IMBIV-  
CONICET-UNC

Facultad de Ciencias Químicas  
(UNC)

## Colaboradores



**Farm. Ayelén F. Crespi**

IQIMEFA-UBA-CONICET

FFyB-UBA



**Lic. Gabriel I. Tovar**

IQIMEFA-UBA-CONICET

FFyB-UBA



**Dr. Jonas Pérez Bravo**

IQIMEFA-UBA-CONICET

FFyB-UBA



**Dra. María E. Villanueva**

IQIMEFA-UBA-CONICET

FFyB-UBA



**Lic. Leonel Garro Linck**

IFEG-CONICET

FaMAF-UNC



**Lic. Luis Araque Moreno**

IQIMEFA-UBA-CONICET

FFyB-UBA



**.UBA** farmacia y bioquímica

FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA

## Comité Científico



**Dra. Albertina Moglioni**

Investigadora Principal CONICET  
Directora del IQIMEFA-UBA-  
CONICET



**Dr. Daniel Vega**

Comisión Nacional de Energía  
Atómica (CNEA)  
Universidad Nacional de San  
Martín (UNSAM)



**Dra. Viviana Campodall'Orto**

Investigadora Independiente  
CONICET  
IQIMEFA-UBA-CONICET



**Dr. Rodolfo Acosta**

Investigador Independiente  
IFEG-CONICET-UNC



**Dra. Cecilia Alvarez Igarzabal**

Investigadora Principal CONICET  
FCQ-UNC



**Dr. Gustavo Monti**

Investigador Principal IFEG-  
CONICET-UNC  
Decano FaMAF-UNC



**Dra. Miriam Strumia**

Investigadora Superior CONICET  
FCQ-UNC



**Dr. Galo Soler-Ilia**

Investigador Superior INS-  
CONICET-UNSAM  
Decano INS-UNSAM



**Dra. Mariela Bollini**

Investigadora Independiente  
CIBION-CONICET



**Dr. Carlos Brondino**

Investigador Principal  
UNL-CONICET



**Dra. Natalia Pacioni**

Investigadora Adjunta CONICET  
FCQ-UNC



**Dr. Karim Sapag**

Investigador Principal  
INFAP-CONICET-UNSL



**Dra. Vera Álvarez**

Investigadora Principal  
INTEMA-CONICET



**Dr. Andrés Zelcer**

Investigador Adjunto  
CIBION-CONICET



**Dra. Nancy García**

Investigadora Adjunta  
CIHIDECAR-UBA-CONICET



**Dr. Claudio Javier Pérez**

Investigador Independiente  
INTEMA-CONICET



**.UBA**farmacia y bioquímica

FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA

## Comité Científico



**Dr. Omar Azzaroni**  
Investigador Principal  
INIFTA-CONICET-UNLP



**Dra. Celina Bernal**  
Investigadora Principal  
ITPN-CONICET



**Dr. Marcelo Villar**  
Investigador Principal  
PLAPIQUI-CONICET-UNS



**Dra. Viviana Nicotra**  
Investigadora Independiente  
IMBIV-CONICET-UNC

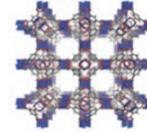


**Dra. Andrea Gómez Zabaglia**  
Investigadora Principal  
CIDCA-CONICET-UNLP





**CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales**  
**1er Encuentro Virtual**  
**9 al 11 de Septiembre de 2020**



# CaracterizAR 2020 - Índice de Contenidos

## \*Agenda

### \*Conferencias Plenarias

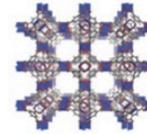
### \*Conferencias Semiplenarias

### \*Presentaciones Orales

### \*Resúmenes



**CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales**  
**1er Encuentro Virtual**  
**9 al 11 de Septiembre de 2020**

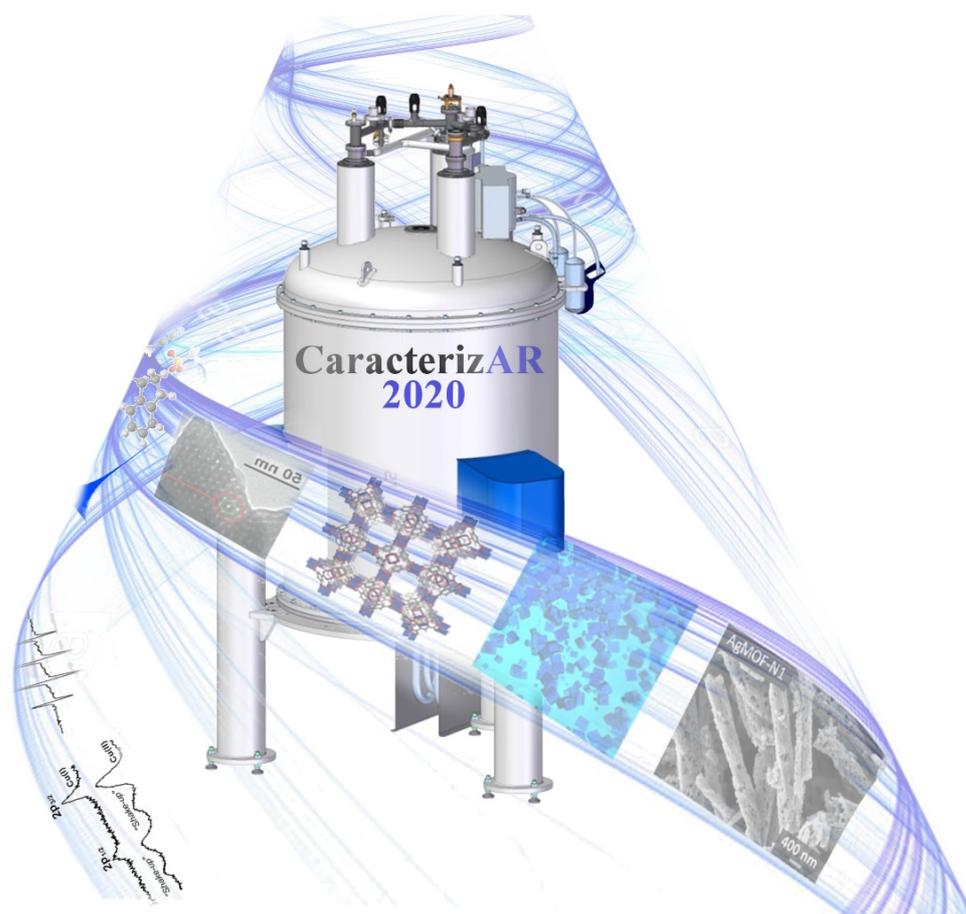


## **Agenda CaracterizAR 2020**

**Día 1 (9 de septiembre)**

**Día 2 (10 de septiembre)**

**Día 3 (11 de septiembre)**



## CaracterizAR 2020

### CONFERENCIAS PLENARIAS



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Diagnóstico de baterías de Li-ion *in operando* por medio de Resonancia Magnética Nuclear

Emilia Silletta

Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación. Instituto de Física Enrique Gaviola, Córdoba, Argentina. [emiliasilletta@unc.edu.ar](mailto:emiliasilletta@unc.edu.ar)

Uno de los mayores obstáculos en el desarrollo de la tecnología de baterías es la cantidad limitada de información que se puede obtener sin destruir la celda. En esta presentación se mostrará la relevancia que tiene la Resonancia Magnética Nuclear en el estudio no-invasivo de celdas para obtener información tal como el estado de carga, la identificación de defectos, la presencia de dendritas y la distribución de corriente.

Se mostrarán resultados de celdas armadas en el laboratorio como así también celdas comerciales. Los métodos desarrollados brindan información crucial incluso cuando las celdas están recubiertas de material conductor, como es el caso de las baterías comerciales para teléfonos celulares.

La técnica está basada en la medición de la susceptibilidad magnética de los componentes activos en la celda electroquímica que son afectados por el estado de oxidación de los materiales. Esta medición da información del estado de carga de la batería, sus mecanismos de falla y las distribuciones de corriente.

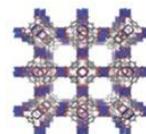
La técnica ha sido probada en varios tipos de celdas, defectos, componentes químicos y niveles de corriente. Dependiendo del nivel de detalle deseado se puede utilizar MRI o bien espectroscopia de RMN. En el primer caso, se obtiene información con resolución espacial que requiere de varios minutos de adquisición. En el segundo, las mediciones son más rápidas, del orden del segundo, pero solo se obtiene información global de la celda (valores medios).

Esta tecnología representa una nueva oportunidad para el diagnóstico no destructivo y de esta manera puede ser de gran ayuda en el desarrollo de la nueva generación de baterías.

**Palabras Clave:** Baterías de litio, RMN, MRI, dendritas.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Técnicas de caracterización en el Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones

Javier Santisteban<sup>1,2</sup>, Gabriela Aurelio<sup>1,2</sup>, Miguel Vicente Álvarez<sup>1,2</sup>, Florencia Cantargi<sup>1</sup>,  
Federico Suárez<sup>1,2</sup>, Karina Pierpauli<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica. Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones, Bariloche, Argentina. <sup>2</sup>CONICET.  
[j.r.santisteban@cab.cnea.gov.ar](mailto:j.r.santisteban@cab.cnea.gov.ar)

El Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (LAHN) será un laboratorio nacional abierto que ofrecerá a la comunidad de I+D local técnicas no-destructivas de caracterización e investigación, no disponibles actualmente en Latinoamérica. El LAHN prevé el inicio de sus operaciones para el año 2023, y utilizará los haces intensos de neutrones producidos por el reactor nuclear RA-10, actualmente en construcción en el Centro Atómico Ezeiza. En su etapa inicial contará con seis instrumentos que ofrecerán una variedad de técnicas para el análisis de estructuras en el rango de 1Å a 1m en materiales sólidos y porosos, materia blanda, sistemas magnéticos, fluidos complejos, sistemas biológicos, componentes industriales, fósiles y objetos de arte, entre muchos otros. Las técnicas que estarán disponibles en el LAHN son: (i) imágenes y tomografías neutrónicas, (ii) tensiones internas en objetos (iii) dispersión de neutrones de pequeño ángulo, (iv) reflectometría de neutrones, (v) difracción de polvos de alta resolución y de alta intensidad y (vi) textura cristalográfica. Debido a la alta penetración de los neutrones en la materia, todas estas técnicas ofrecen la posibilidad de realizar experimentos in-situ, cambiando las propiedades físicas o el ambiente de la muestra mediante hornos, criostatos, imanes, reómetros, etc; referidos globalmente bajo el nombre de entornos de muestra.

En esta charla se presentarán las características principales de cada una de estas técnicas junto a sus principales campos de aplicación, y se introducirán los instrumentos y entornos de muestra que serán implementados en el LAHN, en respuesta a la demanda de la comunidad de usuarios de Argentina.

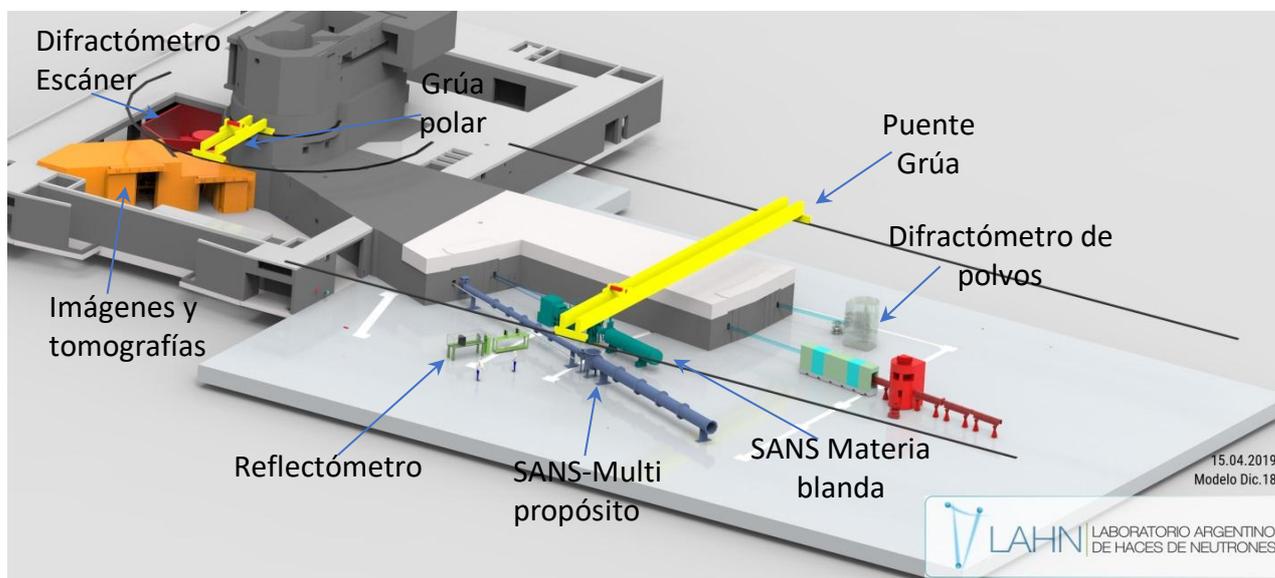


Figura 1: Instrumentos proyectados para el Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones del reactor RA-10.

**Palabras Clave:** técnicas neutrónicas, neutrografía, difracción de neutrones, SANS, reflectometría de neutrones, tensiones internas.



## Dispersión de rayos X a bajos ángulos: Una herramienta versátil para el análisis estructural en la nanoescala

Cristián Huck Iriart

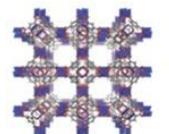
Laboratorio de Cristalografía Aplicada. Escuela de Ciencia y Tecnología. Universidad Nacional de San Martín. Provincia de Buenos Aires, Argentina. [chuck@unsam.edu.ar](mailto:chuck@unsam.edu.ar)

El estudio exhaustivo de procesos fisicoquímicos tanto en sistemas reales como en sistemas modelos requiere habitualmente de una caracterización multiescala de los sistemas estudiados con el fin de correlacionar estructura y función. La técnica de dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS) permite la caracterización estructural de la materia en el orden de los nanómetros y dado los bajos tiempos de adquisición, es posible estudiar transformaciones estructurales en el tiempo, realizar mapas bidimensionales e incluso tomografías. Es una técnica no destructiva muy versátil, aplicable a un vasto conjunto de sistemas como proteínas, nanopartículas, arcillas, geles, polímeros, coloides, etc. Durante la exposición realizaré una pequeña introducción a la técnica con ejemplos en sistemas diluidos y nanoestructurados: Proteínas en solución, estructuras supramoleculares de péptidos anfifílicos en agua, cinética de formación de estructuras de oro, membranas poliméricas cargadas con nanopartículas inorgánicas, dispersión rasante de nanoestructuras enterradas en superficie, estructura cristalina del chocolate, entre otros. Además, se mencionarán las posibilidades técnicas disponibles en la región.

**Palabras Clave:** SAXS, Materia blanda, materiales nanoestructurados, cinéticas químicas, mapas bidimensionales



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Resonancia Magnética Nuclear de Campo Bajo para la caracterización de materiales y sistemas complejos

Manuel I. Velasco

Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG)-CONICET. Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (Famaf), Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina. [mvelasco@unc.edu.ar](mailto:mvelasco@unc.edu.ar)

La resonancia magnética nuclear (RMN) ha sido una técnica ampliamente en la caracterización de diversos sistemas. Si bien los comienzos de esta técnica se realizaron en equipos de campo bajo, la necesidad de mejorar la resolución en las metodologías espectroscópicas, llevó al desarrollo de imanes cada vez más potentes. Consecuentemente, los imanes permanentes de campo bajo fueron asociados a equipos de baja resolución y quedaron relegados a los estudios de RMN de dominio temporal (TD-NMR), que se enfocan principalmente en estudios de relajación y difusión. Aun así, TD-NMR es una poderosa herramienta que permite el estudio de sistemas complejos, y por ello es ampliamente utilizada en el análisis de materiales, no solo en el área académica, sino también en la industria. Además de brindar información muy útil, estos equipos presentan ventajas ya que, en general, son más económicos, sencillos de utilizar y mantener, no se requiere un preparado especial de la muestra, entre otras. En los últimos años, los avances tecnológicos han permitido la creación de equipos de campo bajo capaces de brindar información espectroscópica de excelente calidad, con todas las ventajas asociadas a los costos y mantenimientos de estos equipos más sencillos.<sup>1</sup>

En esta oportunidad, discutiremos algunas de los experimentos posibles para la caracterización de materiales o sistemas complejos usando RMN de campo bajo. Se intentará mostrar ejemplos que involucran espectroscopia y TD-NMR en sistemas orgánicos e inorgánicos presentes en áreas como materiales<sup>2</sup>, alimentos, petrofísica, estudios ambientales, sistemas biológicos, entre otros.<sup>2-5</sup>

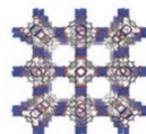
**Palabras Clave:** RMN; TD-RMN, espectroscopia, sistemas complejos.

#### Referencias:

1. Blümich, B. Low-field and benchtop NMR. *J. Magn. Reson.* **306**, 27–35 (2019).
2. Mitchell, J., Gladden, L. F., Chandrasekera, T. C. & Fordham, E. J. Low-field permanent magnets for industrial process and quality control. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **76**, 1–60 (2014).
3. Robinson, N. *et al.* Low-field NMR relaxation-exchange measurements for the study of gas admission in microporous solids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 13689–13697 (2020).
4. Grootveld, M. *et al.* Progress in low-field benchtop NMR spectroscopy in chemical and biochemical analysis. *Analytica Chimica Acta* vol. 1067 11–30 (2019).
5. Casanova, F., Perlo, J. & Blümich, B. *Single-Sided NMR*. (Springer Berlin Heidelberg, 2011).



**CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales**  
**1er Encuentro Virtual**  
**9 al 11 de Septiembre de 2020**



**Las mujeres en la ciencia, un largo camino a recorrer**

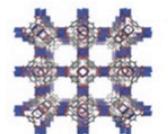
Ana María Franchi



Presidenta del CONICET.  
Investigadora Superior del CONICET.  
CEFYBO, CENTRO DE ESTUDIOS FARMACOLOGICOS Y BOTANICOS.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

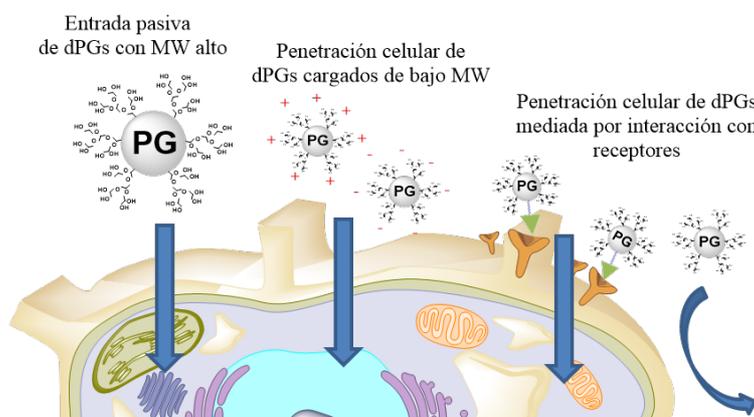


### Caracterización preclínica de polímeros para aplicaciones biomédicas

Marcelo Calderón

POLYMAT and Applied Chemistry Department, Faculty of Chemistry, University of the Basque Country UPV/EHU, Paseo Manuel de Lardizabal 3, 20018 Donostia-San Sebastián, Spain; IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48013 Bilbao, Spain.  
E-mail: [marcelo.calderon@polymat.eu](mailto:marcelo.calderon@polymat.eu). Homepage: <http://www.polymat.eu/en/people/jefes-de-grupo/marcelo-calderon>

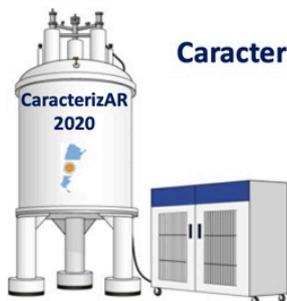
La nanotecnología gira en torno al diseño y control de materiales a escalas de longitud entre 1-1000 nm, lo que implica su utilidad para aplicaciones en nanomedicina. En los próximos 5 a 10 años surgirán muchas aplicaciones médicas especializadas con tamaños en la nanoescala, especialmente en las áreas de sistemas de administración de fármacos y de dispositivos de control de la salud.[1] Por lo tanto, la necesidad de diseñar y evaluar nuevos materiales poliméricos para aplicaciones biológicas personalizadas es cada vez mayor. Recientemente se ha reportado la síntesis de una gran variedad de nuevas arquitecturas macromoleculares con capacidades inteligentes de respuesta a estímulos de distinto tipo (cambios de pH, temperatura, concentración local de enzimas, etc.). De esta forma, dichos materiales son capaces de incrementar la eficacia terapéutica. Además, tienen la capacidad de reducir la acumulación en tejidos sanos, disminuyendo así los efectos secundarios adversos relacionados con la gran mayoría de los fármacos. Aunque la unión de anticuerpos en la superficie de las nanopartículas es una opción popular para lograrlo, los investigadores están comenzando a explorar las características físicas de las nanoformas para guiarlas a las ubicaciones deseadas. El tamaño, la forma, la densidad, la carga y las propiedades mecánicas afectan la manera en que las nanomedicinas viajan a través del cuerpo y atraviesan las membranas biológicas. La elección de los nanomateriales apropiados no es obvia y los estudios comparativos son difíciles de interpretar porque muchos factores afectan simultáneamente la biocompatibilidad, la biodistribución y la capacidad de acumularse en el tejido diana. Por lo tanto, es de vital importancia contar con una serie de estudios mínimos que se deberían realizar antes de que los nanomateriales más prometedores sean evaluados en pacientes. En esta conferencia, se discutirán ejemplos de caracterización que se realizan a polímeros que han sido unidos de forma covalente a principios terapéuticos, en lo que se conoce como la fase preclínica de evaluación. Se considerarán ejemplos de caracterización de políglicerol dendrítico (dPG) unido a fármacos utilizados en la quimioterapia del cáncer a través de enlaces covalentes sensibles al pH o la actividad de peptidasas. Se discutirán aspectos de la caracterización que van desde la estructura química del par polímero-fármaco, hasta los estudios de toxicidad y eficacia en modelos animales, pasando por la determinación in vitro de las propiedades de los nanomateriales. En la Figura 1 se ejemplifica el estudio de penetración celular.[2]



**Figura 1.** Determinación de relación estructura-propiedad para la penetración celular

**Palabras Clave:** polímero-fármaco, estudios preclínicos, eficacia, toxicidad, traslación clínica

**Referencias y agradecimientos:** Se agradece el constante apoyo de MINECO, del Gobierno Vasco y la Diputación Foral de Gipuzkoa.  
[1] Chemical Society Reviews 41 (2012), 2824-2848. [2] Journal of Biomedical Nanotechnology 10 (2014), 92-99.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Síntesis y caracterización de nanomateriales avanzados para catálisis y almacenamiento de energía: oportunidades en mecanoquímica

Daily Rodríguez-Padrón

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Córdoba, España. [dailydgg@gmail.com](mailto:dailydgg@gmail.com)

Hoy en día, el aumento de la población mundial ha dado lugar al incremento de la demanda energética, lo que ha llevado a la explotación excesiva de las reservas de petróleo no renovable. En consecuencia, el calentamiento global ha aparecido como una tendencia emergente con un impacto negativo para la seguridad humana y ambiental. Para mejorar los efectos de la industria química, la comunidad científica ha comenzado a avanzar hacia procesos más ecológicos. En este sentido, tanto la aplicación de procesos catalíticos como el diseño de nuevos dispositivos de almacenamiento de energía son factores claves para el desarrollo de una sociedad y una industria química más sostenible.

Desde la perspectiva del grupo FQM-383 (Nanoval) de la Universidad de Córdoba (España) se dará una visión del estado actual de los procedimientos de síntesis de nanomateriales avanzados con aplicaciones en catálisis y almacenamiento de energía. Se abordarán metodologías respetuosas con el medio ambiente, resaltando las ventajas de los procedimientos mecanoquímicos para la preparación de materiales emergentes (desde bionanoconjugados inspirados en la naturaleza hasta nanopartículas derivadas de la biomasa). A su vez, se hará especial énfasis en el empleo de técnicas complementarias para una completa caracterización de dichos nanomateriales, incluyendo Difracción de Rayos X, Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, Microscopías Electrónicas de Transmisión y de Barrido y Porosimetría de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, entre otras. En particular, la valorización de la biomasa será uno de los principales temas tratados, tanto hacia productos químicos como a materiales. El uso de moléculas plataforma derivadas de la biomasa para la preparación de productos químicos de valor añadido es una opción muy atractiva. Asimismo, se han tratado varios residuos de biomasa, incluidos los posos de café gastado y la piel de naranja, para la preparación de materiales nanoestructurados con morfología y propiedades texturales controladas. A pesar de todos los avances en catálisis ambiental y almacenamiento de energía alcanzados hasta la fecha, es necesario dedicar muchos más esfuerzos e inspirar a la comunidad científica a avanzar hacia una química más verde con procesos más eficientes y sostenibles.

**Palabras Clave:** Mecanoquímica, Bionanoconjugados, Biomasa, Nanomateriales, catálisis, energía.

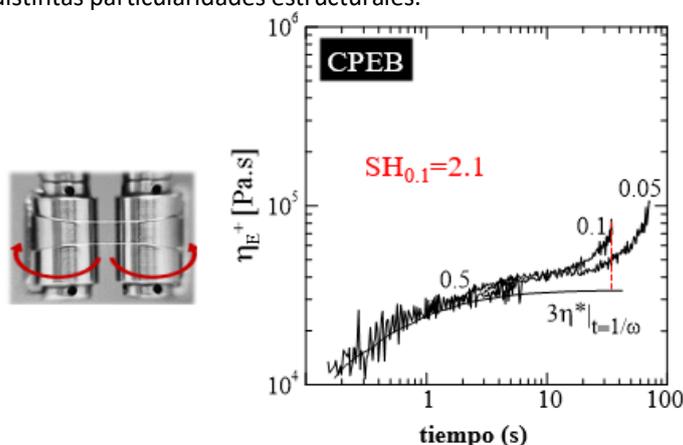


## Caracterización de Poliolefinas mediante Ensayos Mecánicos de Deformación Extensional

Jorge A. Guapacha, Lidia M. Quinzani y Marcelo D. Failla

Planta Piloto de Ingeniería Química CONICET- Universidad Nacional del Sur, Buenos Aires, Argentina. [mfailla@plapiqui.edu.ar](mailto:mfailla@plapiqui.edu.ar)

En la mayoría de las tecnologías industriales de procesamiento en fundido de polímeros estos son sometidos a una combinación de deformaciones extensionales y de corte. Por ejemplo, en extrusión, la deformación de corte ocurre en el canal del tornillo de arrastre, mientras que a la salida por la boquilla la deformación del material es altamente extensional. La deformación extensional domina en los procesos de flujo de superficie libre, por ejemplo, en películas por soplado, moldeo por soplado, espumado o hilado, y en ingeniería de materiales poliméricos la determinación de propiedades extensionales resulta crucial para estas aplicaciones. Se ha observado, además, que estas propiedades son sensibles a ciertas características de la estructura de los polímeros, por ejemplo, a escala molecular son afectadas por la masa molecular y la presencia de organizaciones complejas de ramificaciones largas. Así, la evaluación de las propiedades también resulta de interés como una herramienta de caracterización de la complejidad de la estructura molecular. En este trabajo se utiliza un procedimiento para medir propiedades extensionales con el fin de determinar la resistencia mecánica inducida por deformación extensional y brindar información útil para identificar algunas características de la estructura molecular de poliolefinas. Como equipo de caracterización se utiliza un reómetro AR-G2 (TA Instruments) provisto con una plataforma universal de ensayo SER-G (Xpansion Instruments) para evaluar el desempeño de los materiales bajo distintas condiciones de deformación extensional. Como ejemplo representativo de la utilidad de la técnica se presentan resultados experimentales de estudios realizados sobre polietilenos y polipropilenos con distintas particularidades estructurales.

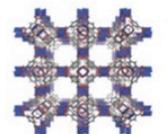


**Figura 1.** Imagen izquierda: disposición de una muestra en la plataforma SER de cilindros contra rotantes que inducen deformación extensional; gráfico derecha: viscosidad extensional ( $\eta_E^+$ ) en función del tiempo a tres velocidades de deformación mostrando el fenómeno de endurecimiento por deformación de un Polipropileno.

**Palabras Clave:** Poliolefinas, deformación extensional, endurecimiento por deformación.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Sólidos Nanoporosos aplicados en Salud, Energía y Medioambiente mediante Procesos de Adsorción

Karim Sapag

Laboratorio de Sólidos Porosos, Departamento de Física, Instituto de Física Aplicada, Universidad Nacional de San Luis, CONICET, San Luis, Argentina.  
E-mail: [sapag@unsl.edu.ar](mailto:sapag@unsl.edu.ar)

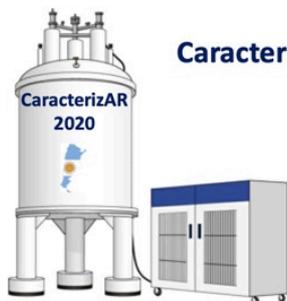
Dentro de los procesos de interés actual, donde la ciencia hace un importante esfuerzo en aportar nuevos conocimientos, se encuentran aquellos que son amigables con el Medioambiente e involucran temáticas de interés como es la Energía y la Salud, ya sea presentando alternativas menos contaminantes o involucrando el tratamiento de residuos. Estas temáticas pueden ser abordadas utilizando diferentes procesos, siendo la adsorción uno de ellos donde lo que se necesita es desarrollar el adsorbente adecuado. Estos materiales pueden ser utilizados para remover o almacenar un determinado compuesto tanto de la fase gas como de la fase líquida ya sea para remoción o almacenamiento.

Entre los adsorbentes sólidos más utilizados para estas aplicaciones, se destacan aquellos que presentan poros hasta el rango de los nanoporos, donde el desarrollo de estos conlleva un estudio minucioso de sus características texturales, donde la adsorción aparece nuevamente como técnica de caracterización.

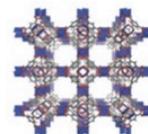
En este trabajo se presentan una serie de resultados con materiales nanoporosos, destacando su caracterización y su comportamiento en diferentes aplicaciones utilizando procesos de adsorción, en base a trabajos desarrollados en el Laboratorio de Sólidos Porosos de la Universidad Nacional de San Luis [1-12].

#### Referencias:

- [1] A.A. García, J.C. A. de Oliveira, R. López, J.C. Moreno, L. Giraldo, G. Zgrablich, K. Sapag. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 357 (2010) 74–83.
- [2] A.A. García Blanco, A.F. Vallone, A. Gil, K. Sapag. *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 19, (2012) pp. 14870-14880.
- [3] S. I. Garcés, J. Villarroel-Rocha, K. Sapag, S. A. Korili, and A. Gil. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2013), 52, 6785–6793.
- [4] P. Carraro, V. Elías, A.A. García Blanco, K. Sapag, G. Eimer, M. Oliva. *Int. J. of Hyd. En V:39* 16, (2014) p 8749-87-53.
- [5] P. Carraro, V. Elías, A. García, K. Sapag, S. Moreno, M. Oliva, G. Eimer. *Micr and Mesop Mat.* 191 (2014) 103–111.
- [6] D. Bezerra, F.Silva, P. Moura, K. Sapag, R.Vieira, E. R Castellon, D. Azevedo. *Ads Sci & Tech*, 32, 2&3 (2014) 141-151.
- [7] -P Carraro, A G Blanco, FA Soria, G Lener, K Sapag, GA Eimer, MI Oliva. *Mic and Mês. Materials* 231, 31-39, (2016)
- [8] A. A. García Blanco, A. F. Vallone, S. A. Korili, A. Gil, K. Sapag. *Microp. and Mesop. Mat.* Vol. 224, (2016), P 323–331.
- [9] SI Garcés-Polo, J Villarroel-Rocha, K Sapag, SA Korili, A Gil. *Chemical Engineering Journal* 302 (2016), 278-286.
- [10] P. Carraro, AAG Blanco, C Chanquía, K Sapag, MI Oliva, GA Eimer. *Mic and Mesop Materials* 248, 62-71, (2017).
- [11] D. Villarroel-Rocha, A. Godoy, C Toncón-Leal, J Villarroel-Rocha, MS Moreno, M C Bernini, G. E Narda, K Sapag, *New Journal of Chemistry* 28. Page 9945 to 10174, Issue 24, 2020
- [12] C García-Carvajal, J Villarroel-Rocha, D Curvale, MM Barroso-Quiroga, K Sapag. *Chem Eng. Comm* 206 (11), 1440-1451, 2020.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Selección de configuraciones en moléculas pequeñas asistida computacionalmente mediante efecto Nuclear de Overhauser libre de referencia y acoplamientos escalares protón-carbono a largo alcance

Roberto R. Gil

Departamento de Química, Carnegie Mellon University (CMU), Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos. [rgil@andrew.cmu.edu](mailto:rgil@andrew.cmu.edu)

El efecto Nuclear de Overhauser (NOE) es una herramienta muy importante en Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para el análisis estructural en 3D en lo que respecta a moléculas orgánicas pequeñas. En este sentido, la aplicación cuantitativa de NOE, convencionalmente se basa en distancias conocidas de referencia que deben separarse espectralmente y no siempre están disponibles.

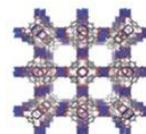
En esta presentación, se describirá un nuevo método de evaluación y selección de estructuras en 3D que no requiere una distancia de referencia, sino que utiliza estructuras optimizadas por Mecánica Molecular, lo que permite la evaluación de NOE incluso en moléculas sin grupos de referencia adecuados.

Además, esto se complementa con un nuevo método basado en la utilización de constantes de acoplamiento de C-H a largo alcance que permite arribar a la determinación del diastereoisómero correcto a partir de la constitución molecular. Para ello, se utilizan valores de  ${}^2J_{\text{CH}}$  y  ${}^3J_{\text{CH}}$  recogidos de un único experimento HSQMBC en el protocolo CASE-3D (elucidación de la estructura 3D asistida por computadora). El estudio se basa principalmente en la comparación de valores de  ${}^{2,3}J_{\text{CH}}$  calculados por DFT con valores experimentales, críticos para el caso de  ${}^2J_{\text{CH}}$ . La robustez del método será demostrada utilizando diferentes moléculas pequeñas de importancia en química orgánica como prueba de concepto. La combinación de ambas metodologías las posiciona como una opción viable para la aplicación en diferentes campos de investigación como síntesis orgánica, de péptidos y carbohidratos, identificación y análisis de productos naturales, así como en química medicinal.

**Palabras Clave:** NOE cuantitativo libre de referencia,  ${}^{2,3}J_{\text{CH}}$  a largo alcance, CASE-3D, determinación configuracional.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Polimorfismo en fármacos: estudio por RMN para su optimización y reposicionamiento

Ana Karina Chattah

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba e IFEG (CONICET), Córdoba, Argentina. [karina.chattah@unc.edu.ar](mailto:karina.chattah@unc.edu.ar)

El polimorfismo, del griego "que tiene múltiples formas", está presente en diferentes disciplinas, como la ciencia de los materiales y la química, así como la biología, genética, estudio de computación y otros. En el campo de la química este fenómeno aparece sólo para materiales en fase sólida, donde las moléculas pueden organizarse de diversas maneras en la red cristalina.

Los principios activos farmacéuticos son frecuentemente sólidos a temperatura ambiente. Los fármacos pueden presentar estructuras diferentes, incluyendo polimorfos, desmótopos, solvatos, hidratos, sales, co-cristales y sólidos amorfos. Por ello, las propiedades de estado sólido de un fármaco dependen de la forma en la que se presenta, y su importancia radica en que la liberación del mismo requiere de adecuados perfiles de solubilidad, estabilidad y biodisponibilidad. Cada forma, aunque posee idéntica composición química, exhibe propiedades físico-químicas y mecánicas únicas, que influyen profundamente sobre las etapas de manufactura de la formulación y, en particular, sobre la solubilidad, la velocidad de disolución y la estabilidad del fármaco en el producto final. Numerosos fármacos polimórficos, con efectos terapéuticos relevantes, poseen propiedades físico-químicas o biológicas desfavorables que comprometen su eficacia o seguridad. La caracterización exhaustiva del comportamiento cristalino de las diferentes formas sólidas de un fármaco, mediante diferentes técnicas experimentales complementarias, se convierte en un primer paso fundamental, para la selección y optimización del polimorfo adecuado como también para su reutilización en nuevas indicaciones terapéuticas. En este sentido, el reposicionamiento de fármacos se ha convertido en los últimos años en una alternativa rápida y rentable, que se basa en el uso de compuestos con perfiles de seguridad conocidos, con costos generales menores y plazos de desarrollo más cortos. Por lo que resulta prometedor identificar y/o desarrollar nuevos usos para fármacos aprobados o en investigación, que están fuera del alcance de la indicación médica original. Entre los principales métodos de caracterización se destaca la resonancia magnética nuclear en estado sólido. Su utilidad se basa en experimentos unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) y tiempos de relajación, diseñados para la identificación y diferenciación de los polimorfos disponibles del fármaco, como herramienta fundamental para su reposicionamiento.

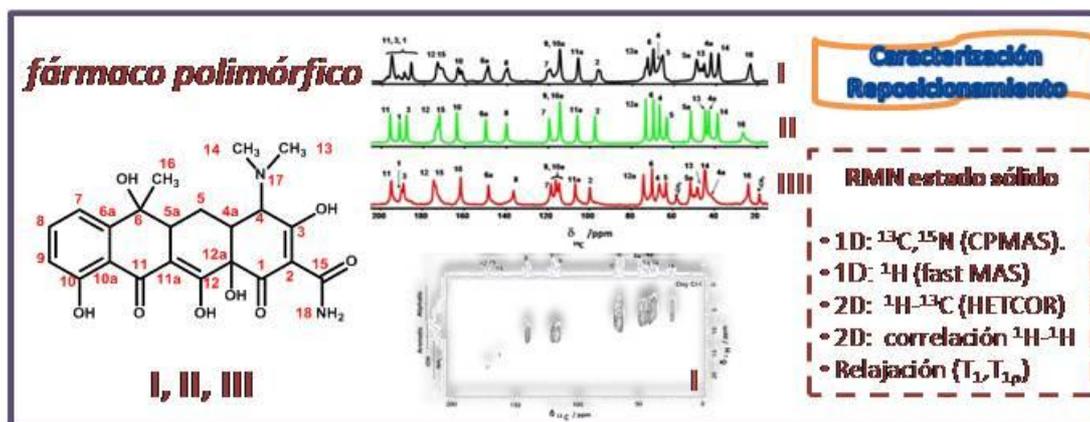
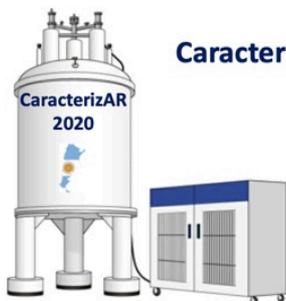


Figura 1. Esquema general del proceso de caracterización por RMN en sólidos.

**Palabras Clave:** polimorfismo, principios activos, caracterización, resonancia magnética nuclear

**Referencias:** (a) M. S. Bueno, et al., *Int. J. Pharm.*, vol. 585, no. June, p. 119496, 2020; (b) A. K. Chattah et al. *Molecular Pharmaceutics*, 12 (3), 731-741, 2015; (c) C.B. Romañuk et al. *Journ. Pharm. Sci.*, 106, 10, 3033-3040, 2017.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización estructural en química reticular: de los átomos a las redes

Felipe Gándara

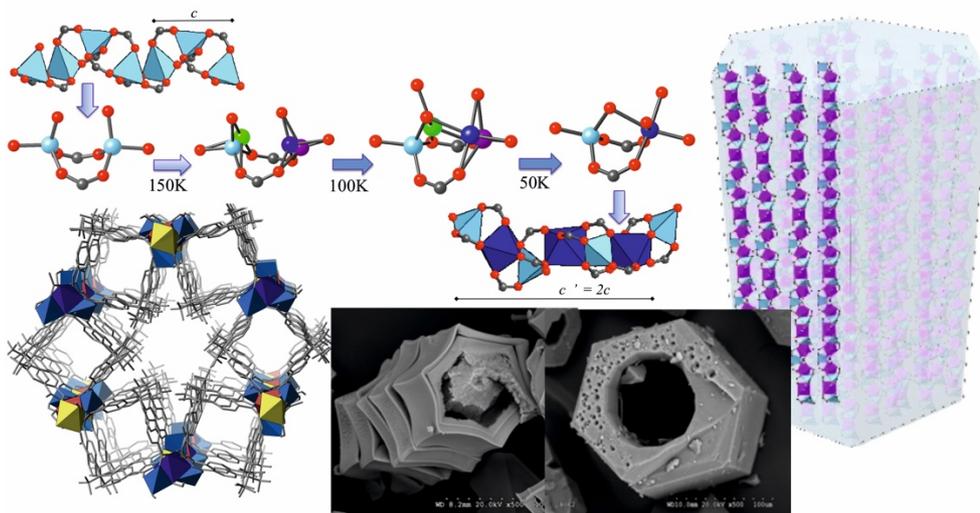
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España. f.gandara@csic.es

Los materiales reticulares están formados por la unión de unidades de construcción moleculares a través de enlaces covalentes, para dar lugar a estructuras periódicas, robustas, y con porosidad intrínseca.<sup>1</sup> Los MOFs (“metal-organic frameworks”) y COFs (“covalent-organic frameworks”) son dos familias de compuestos reticulares, donde ligandos orgánicos se unen entre sí (COFs) o con centros metálicos (MOFs), resultando en redes con determinadas características geométricas y topológicas.

El desarrollo de la química reticular ha mostrado que es posible obtener sólidos con características y propiedades que son diseñadas para su uso en aplicaciones deseadas, que pueden ir desde la captura y almacenamiento de gases, la catálisis heterogénea, el transporte controlado de fármacos, a la captura de agua atmosférica.

En cualquier caso, para alcanzar el nivel de diseño buscado es necesario ejercer un control preciso de las características estructurales de los sólidos reticulares, desde el nivel atómico, hasta el control topológico. Para lograrlo es imprescindible la combinación de múltiples técnicas de caracterización, que permitan describir los diferentes aspectos estructurales de estos materiales a múltiples niveles.<sup>2</sup>

A lo largo de mi charla ilustraré con varios ejemplos seleccionados como el proceso de caracterización estructural en MOFs y COFs involucra la obtención de distintas piezas de información a través de técnicas de difracción de rayos X o neutrones, de microscopía electrónica, espectroscópicas, y de simulación estructural. Gracias a ellas, será posible determinar desde la posición de cada átomo constituyente de la red, a la naturaleza química de defectos o intermedios de reacción, o incluso la formación de secuencias atómicas de varios metales.<sup>3</sup>



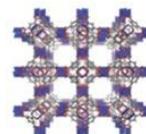
**Palabras Clave:** Química Reticular, Cristalografía, Difracción, MOFs, COFs

#### Referencias:

- (1) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- (2) Gropp, C.; Canossa, S.; Wuttke, S.; Gándara, F.; Li, Q.; Gagliardi, L.; Yaghi, O. Standard Practices of Reticular Chemistry. *ACS Cent. Sci.* **2020**, *0* (0). <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00592>.
- (3) Castillo-Blas, C.; López-Salas, N.; Gutierrez, M.; Puente Orench, I.; Gutiérrez-Puebla, E.; Ferrer, M.; Monge, M.; Gándara, F. Encoding Metal–Cation Arrangements in Metal–Organic Frameworks for Programming the Composition of Electrocatalytically Active Multimetal Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **141** (4), 1766–1774. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12860>.



CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales  
1er Encuentro Virtual  
9 al 11 de Septiembre de 2020



Electrode Materials by paramagnetic solid-state NMR

Juan Miguel Lopez del Amo

CIC EnergiGUNE, Vitoria-Gasteiz, Álava, España. [jmlopez@cicenergigune.com](mailto:jmlopez@cicenergigune.com)

While long-range structural information is normally accessible from diffraction methods, solid-state NMR is an exceptionally useful tool for characterizing the local structure in electrode materials. Furthermore, since NMR spectra do not require ordered structures, it is a very suitable technique to detect and analyze disordered materials and minor amorphous compounds formed for example as a byproduct of the material degradation.

At the beginning of this presentation, a brief theoretical description of the paramagnetic and metallic interactions that often govern the solid-state NMR spectra of electrode materials will be introduced. Then, the implementation of this technique to the analysis of the structural and electrochemical factors involved in the electrode performance will be introduced with examples. In particular, the topics presented will illustrate how solid-state NMR can be implemented to obtain information of the structure of the materials, the oxidation states of the elements involved in the electrochemistry, the effect of ion dynamics, cathode decomposition, the phase transitions present in the electrodes upon battery cycling, the presence of irreversible phases, the effects of dopants in the structures and their influence in the ion mobility and the material stability.

For example, the effect of sodium salt concentration as well as the amount of diglyme and *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, [C<sub>4</sub>mpyr][TFSI], in Na–O<sub>2</sub> batteries has also been comprehensively studied by combination of experimental and simulation techniques.<sup>1</sup>

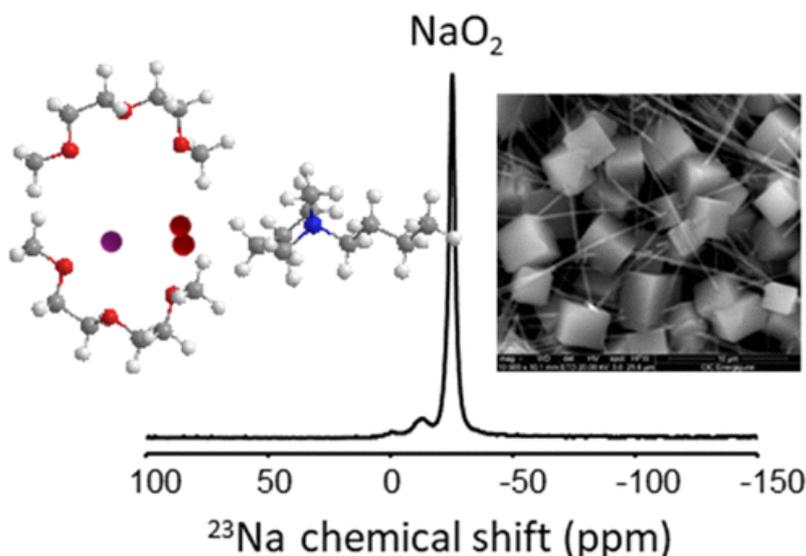


Figure 1. <sup>23</sup>Na solid-state NMR spectra of discharged air cathodes.

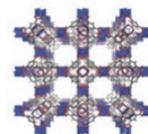
**Palabras Clave:** RMN, paramagnéticos, electrodos, materiales.

**Referencias:**

1. Highly Homogeneous Sodium Superoxide Growth in Na–O<sub>2</sub> Batteries Enabled by a Hybrid Electrolyte Nagore Ortiz-Vitoriano, Iciar Monterrubio, Laura Garcia-Quintana, Juan Miguel López del Amo, Fangfang Chen, Teófilo Rojo, Patrick C. Howlett, Maria Forsyth, and Cristina Pozo-Gonzalo. ACS Energy Letters 2020 5 (3), 903-909.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Espectrometría de masas para identificar potenciales biomarcadores de diagnóstico de enfermedades

María Eugenia Monge

Centro de Investigaciones en Bionanociencias "Elizabeth Jares-Erijman" (CIBION-CONICET), CABA, Argentina.  
[maria.monge@cibion.conicet.gov.ar](mailto:maria.monge@cibion.conicet.gov.ar)

La metabolómica es el campo que estudia los cambios en los niveles de metabolitos en sistemas biológicos mediante plataformas analíticas e informáticas sofisticadas.<sup>1</sup> La metabolómica puede contribuir en la comprensión de procesos bioquímicos alterados en una enfermedad, para identificar nuevos biomarcadores, para evaluar el efecto y el metabolismo de drogas, para estudiar los alimentos y el efecto de la dieta en la salud, para el estudio de plantas, y de sistemas marinos, entre otros subcampos de aplicación. La espectrometría de masas es una de las plataformas analíticas de preferencia para la caracterización del metaboloma debido a su sensibilidad y versatilidad para el análisis de diferentes grupos de moléculas, y ha sido aplicada a estudios metabolómicos en distintos campos.

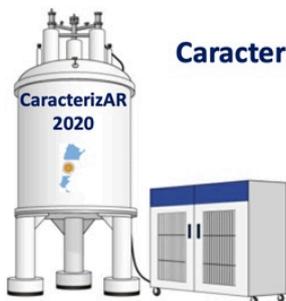
En el área de oncología, la mayoría de los biomarcadores en estudio no alcanzan los niveles de especificidad y sensibilidad que se requieren para su uso clínico. Esta situación se debe, en parte, a que el cáncer es una patología compleja, heterogénea y multifactorial, en la que intervienen tanto factores genéticos como no genéticos. Además, diferencias en edad, género y genotipo del individuo contribuyen a dicha heterogeneidad. Incluso, pacientes con cánceres de similar localización, histología, grado y estadio, pueden evolucionar en forma muy diferente. En este contexto, es posible que el análisis de múltiples metabolitos, pueda vencer en conjunto a la heterogeneidad tumoral y reflejar un patrón metabólico característico de la enfermedad en cada paciente. En nuestro país, es prioritario identificar potenciales biomarcadores oncológicos en muestras de la población argentina para contribuir al diagnóstico temprano y validar, además, la utilidad de aquellos biomarcadores propuestos por otros grupos de investigación que han analizado muestras de individuos de otras regiones y etnias. En el Grupo de Investigación de Espectrometría de Masas Bioanalítica del CIBION diseñamos estudios metabolómicos no dirigidos con el fin de descubrir potenciales biomarcadores para el diagnóstico de tumores del sistema genitourinario. Para ello, hemos desarrollado métodos analíticos basados en el uso de espectrometría de masas de alta resolución acoplada a cromatografía líquida de ultra alta performance en combinación con métodos de análisis estadístico multivariado. Esta presentación abordará resultados de estudios metabolómicos que fueron diseñados para identificar potenciales biomarcadores de carcinoma celular renal de células claras utilizando un abordaje no dirigido para el análisis de modelos *in vitro*<sup>2</sup> y de muestras de suero humano que fueron cedidas por el "Banco Público de Muestras Séricas Oncológicas" del Instituto de Oncología Ángel H. Roffo y por el Hospital Italiano de Buenos Aires.

**Palabras Clave:** metabolómica, espectrometría de masas, biomarcadores, cáncer.

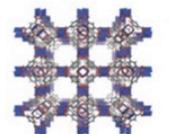
#### Referencias:

1- Nicholson, J. K.; Lindon, J. C., Systems biology: Metabonomics. Nature 2008, 455, 1054.

2- Knott, M. E.; Manzi, M.; Zabalegui, N.; Salazar, M. O.; Puricelli, L. I.; Monge, M. E. J. Proteome Res. 2018, 17, 3877.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### XPS como herramienta de caracterización en la industria energética

Antonela Cánneva

YPF-Tecnología S.A. (YPF-CONICET), Berisso, Argentina. [antonela.canneva@ypftecnologia.com](mailto:antonela.canneva@ypftecnologia.com)

La industria energética enfrenta grandes desafíos que requieren una actualización del sector industrial haciendo uso de las últimas tecnologías disponibles. En ese sentido, las propiedades a escala atómica y nanométricas de los materiales son determinantes para lograr mejorar la comprensión de los sistemas. En cuanto a la industria petrolera, nuestro país enfrenta dos oportunidades: la puesta en valor de yacimientos maduros y la explotación de reservorios no convencionales (*shale* y *tight oil/gas*). En este contexto es necesario desarrollar nuevas herramientas tecnológicas para la caracterización de rocas de yacimientos convencionales y no convencionales. Se espera que estas herramientas brinden información relevante para las actividades de exploración y producción de hidrocarburos.

El objetivo de esta charla es presentar distintos campos de aplicación de la espectroscopía fotoelectrónica (XPS) en materiales de interés en la industria energética. En particular se abordará el estudio detallado de la roca *shale* y de la materia orgánica confinada en ella. Se describirán las nuevas herramientas desarrolladas para la caracterización del kerógeno y su correlación con técnicas tradicionalmente empleadas en la industria.<sup>1</sup>

Así mismo, se mencionarán otros casos de interés en los que la caracterización por XPS fue fundamental:

- El estudio de nanotrazadores (NT) fluorescentes utilizados para el monitoreo de reservorios petroleros<sup>2</sup>. Los NT permiten disponer de una caracterización completa y precisa del movimiento de los fluidos en los reservorios.
- Membranas modificadas superficialmente para obtener superhidrofobicidad y emplearlas en la separación de hidrocarburos del agua.<sup>3</sup>

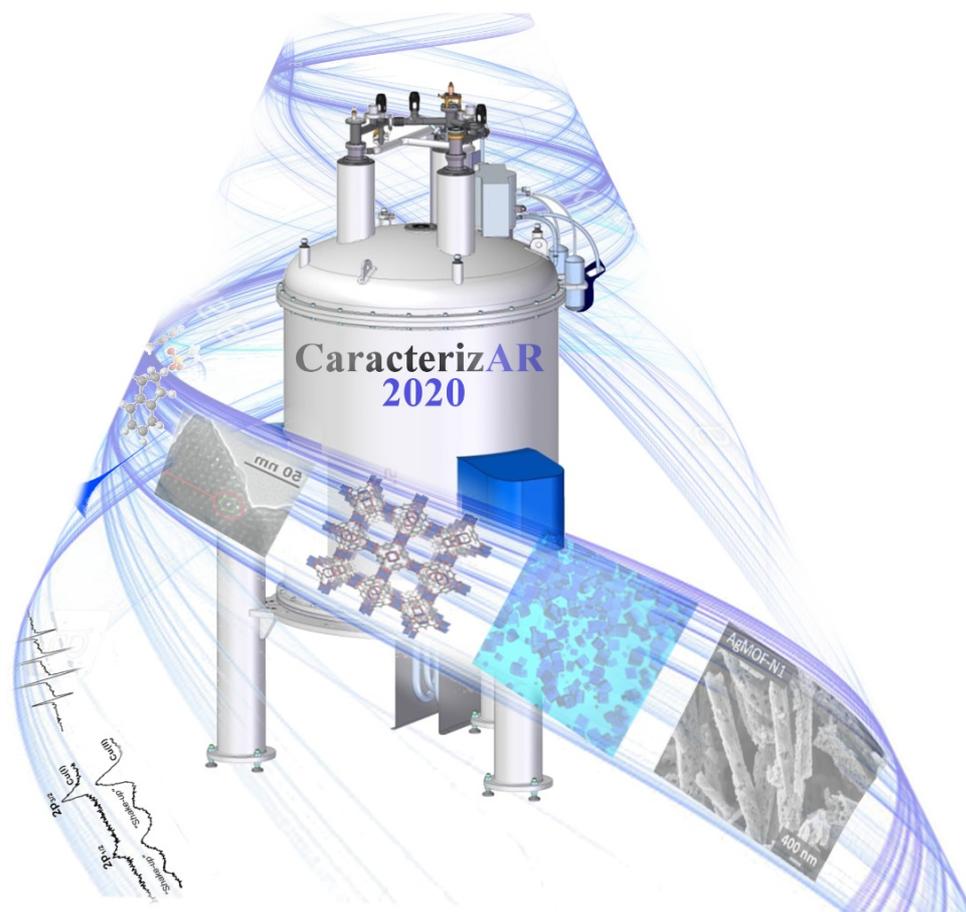


Figura 1. Representación esquemática de la estructura química de kerogeno tipo I<sup>4</sup>

**Palabras Clave:** XPS, *shale*, nanotrazadores, membranas.

#### Referencias:

1. Donadelli, J. A., Cánneva, A., Erra, G. & Calvo, A. XPS direct analysis on shale rocks: Correlation with kerogen type and maturity. *Fuel* **257**, 116004 (2019).
2. Vera, M. L. *et al.* Fluorescent silica nanoparticles with chemically reactive surface: Controlling spatial distribution in one-step synthesis. *J. Colloid Interface Sci.* **496**, 456–464 (2017).
3. Sosa, M. D., Cánneva, A., Kaplan, A., D'Accorso, N. B. & Negri, R. M. From superhydrophilic to superhydrophobic polymer-nanoparticles coated meshes for water-oil separation systems with resistance to hard water. *J. Pet. Sci. Eng.* **194**, (2020).
4. Vandenbroucke, M. & Largeau, C. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry* vol. 38 719–833 (2007).



## CaracterizAR 2020

### CONFERENCIAS SEMIPLENARIAS



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



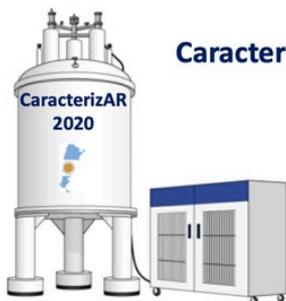
### Aplicación de la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) en el estudio y caracterización de la modificación química y funcionalización de la superficie de nanoestructuras y materiales poliméricos

Romina J. Glisoni

Instituto de Nanobiotecnología (NANOBIOTEC UBA-CONICET). Tecnología Farmacéutica II, Departamento de Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, CABA, Argentina.  
Email: [rglisoni@ffybu.uba.ar](mailto:rglisoni@ffybu.uba.ar)

La Dispersión de Luz Dinámica (DLS), también conocida como espectroscopía de correlación de fotones (PCS), es una herramienta muy poderosa para estudiar el comportamiento de difusión de macromoléculas, nanopartículas y coloides en dispersión. Esta técnica se utiliza preferentemente para determinar el tamaño molecular de proteínas y/o macromoléculas y el tamaño medio hidrodinámico de nanopartículas y nanocoloides mediante la dispersión de luz dinámica; el potencial Zeta y movilidad electroforética de partículas, moléculas y superficies mediante la dispersión de luz electroforética; y el peso molecular de proteínas y polímeros mediante la dispersión de luz estática. El coeficiente de difusión y el diámetro hidrodinámico calculado a partir de éste, depende del tamaño, forma y superficie de dichas partículas. Debido a estas características, resulta una técnica de gran utilidad en el estudio y caracterización de la modificación química y funcionalización de la superficie de nanoestructuras y materiales poliméricos, donde se requiere la máxima sensibilidad para su determinación. En esta presentación, se proporcionará evidencia de la utilidad de la técnica DLS para estudiar y caracterizar dichas modificaciones, en base a los resultados más relevantes devenidos de las líneas principales de trabajo de nuestro grupo, en lo que refiere al diseño y desarrollo de nanosistemas multifuncionales (principalmente nanopartículas biodegradables, metálicas y micelas poliméricas con distintos ligandos como residuos azúcares, aptámeros y anticuerpos) para el diagnóstico y tratamiento de enfermedades infecciosas y neoplásicas, como también en el diseño y desarrollo de novedosas nanovacunas y nuevos sistemas de purificación de proteínas.

**Palabras Clave:** Dispersión de Luz Dinámica, DLS, Tamaño de partícula, Potencial Zeta, Nanopartículas, Nanomateriales, Proteínas, Modificación Química, Superficie.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Microscopía holográfica digital – Caracterización de materiales y análisis de procesos dinámicos

Dr. Nicolás Budini

Instituto de Física del Litoral (IFIS Litoral, UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina. nicolas.budini@santafe-conicet.gov.ar

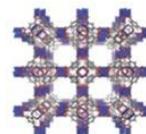
La holografía digital (HD) es una técnica óptica por la cual se registra digitalmente el mapa de interferencia (u holograma) entre un frente de onda de referencia y otro reflejado o transmitido por un objeto, siendo ambos coherentes entre sí. La HD permite comparar interferométricamente diferentes estados de un objeto o sistema, de lo cual se puede extraer y cuantificar gran cantidad de información. Las aplicaciones interferométricas de la HD se engloban dentro de la interferometría holográfica digital (IHD). A la vez, la aplicación de la HD o la IHD en el campo de la microscopía óptica (MO) conforma una técnica poderosa y en constante avance, denominada microscopía holográfica digital (MHD).

La MHD explota las ventajas de la HD en cuanto al registro de información tridimensional (amplitud + fase de la luz) con la resolución lateral de la MO ( $\sim \mu\text{m}$ ). Más aun, combinando IHD y MHD, se pueden detectar deformaciones, desplazamientos y variaciones de índice de refracción con precisión interferométrica. Aunque la resolución lateral en MHD está limitada por difracción, como también sucede en MO, la resolución axial es muy buena ya que está determinada por el ruido de fase ( $\sim \text{nm}$ ). Además, mediante el procesamiento numérico de un solo holograma es posible reconstruir el frente de onda que proviene del objeto a cualquier distancia, emulando la focalización mecánica de la MO pero con precisión superior.

La MHD es particularmente útil para la caracterización morfológica de distintos materiales, desde materiales depositados en forma de películas delgadas hasta materiales de interés biológico. En esta charla se presentarán los aspectos más fundamentales de la técnica junto con sus posibilidades de aplicación y también se mostrarán algunas aplicaciones específicas de la misma llevadas a cabo en el Grupo de Óptica Láser del INENCO (UNSa-CONICET, Salta) y en el Grupo de Física de Semiconductores del IFIS Litoral (UNL-CONICET, Santa Fe).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Espectroscopía vibracional, una poderosa herramienta para la caracterización estructural

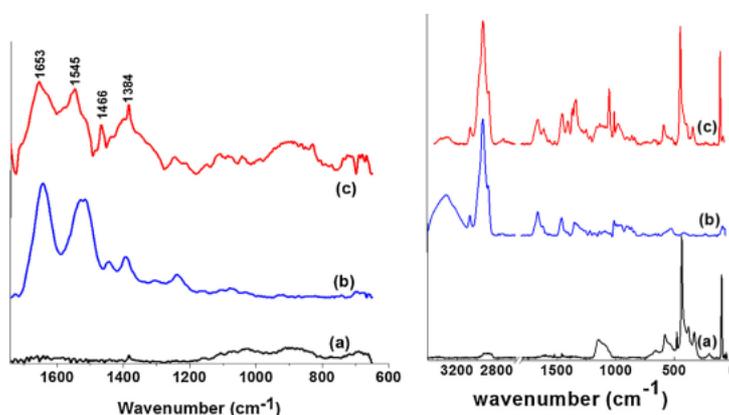
Ana E. Ledesma

Centro de Investigaciones en Biofísica Aplicada y Alimentos (CIBAAL-UNSE-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas y Tecnologías, UNSE, Santiago del Estero, Argentina. [ana1ledesma@yahoo.com.ar](mailto:ana1ledesma@yahoo.com.ar)

La creciente demanda de mejora de la calidad de los productos y la racionalización de la producción en las diferentes industrias ha generado un surgimiento significativo de las espectroscopías vibracionales de Raman, infrarrojo (IR) e infrarrojo cercano (NIR). Estas espectroscopías, más específicas y compatibles con el medio ambiente, se han convertido en técnicas claves para caracterizar la estructura de la materia a escala molecular. De hecho, las transiciones vibracionales dependen de la composición química y los tipos de uniones de los materiales; por lo que los espectros vibracionales pueden considerarse como la "huella dactilar" de un material. Las técnicas IR y Raman son altamente complementarias, ya que ambas resultan de transiciones entre estados de energía vibracional cuantificada, pero tienen diferentes reglas de selección.

Una de las grandes ventajas de esta espectroscopía es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies son algunos ejemplos. En los últimos años accesorios especiales, accesorios de imágenes, fibra óptica ligera, nuevas sondas en línea, han convertido estas técnicas en métodos extremadamente poderosos para investigación industrial, control de calidad y monitoreo de procesos.

Esta charla describe algunas aplicaciones de las espectroscopías infrarrojas y Raman con un enfoque especial en el monitoreo de procesos, orientación y caracterización de polímeros y nanocompuestos (Fig.1).



**Figura 1.** Espectros de Infrarrojo (izquierda) y Raman (derecha) de a) Nanopartículas de ZnO (Zn NPs), b) Albúmina sérica Bovina sólida (BSA), c) conjugados ZnO Nps-BSA en estado sólido.

**Palabras Clave:** IR, Raman, modos vibracionales, aplicaciones



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Coronas Proteicas sobre Nanopartículas: Determinación de Parámetros de Interacción y Visualización por medio de DLS, SAXS, EFTEM y Cryo-TEM

Agustin S. Picco,<sup>1</sup> Flavia E. Galdino,<sup>2</sup> Larissa B. Capelletti,<sup>2</sup> Jefferson Bettini,<sup>3</sup> Mateus B. Cardoso<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP-CONICET, La Plata, Argentina). <sup>2</sup>Brazilian Synchrotron Light Source (CNPEM-LNLS-Sirius, Campinas, Brasil). <sup>3</sup>Brazilian Nanotechnology National Laboratory (CNPEM-LN Nano, Campinas Brasil). [apicco@inifta.unlp.edu.ar](mailto:apicco@inifta.unlp.edu.ar); [piccoag@gmail.com](mailto:piccoag@gmail.com)

Los nanomateriales pueden mejorar la biocompatibilidad de fármacos de alta toxicidad, transportar drogas poco solubles, actuar como o encapsular agentes de contraste para el diagnóstico por imágenes, direccionar drogas a órganos específicos, entre otras muchas potencialidades.<sup>1</sup> Debido a esto, la nanomedicina ha emergido como un activo campo de estudio en las últimas décadas.<sup>2</sup>

Sin embargo, a pesar de su rápido crecimiento, la nanomedicina enfrenta grandes desafíos que condicionan su transferencia a la clínica médica.<sup>2,3</sup> En particular, la adsorción de proteínas (formación de corona proteica) sobre nanopartículas, cuando estas se encuentran en fluidos biológicos, afecta radicalmente la interacción de estas últimas con sistemas biológicos, modificando por lo tanto su destino y performance.<sup>3,4</sup>

Esta charla estará dedicada a discutir diferentes enfoques experimentales utilizados para estudiar la formación de coronas proteicas sobre nanopartículas de sílica. Se discutirán ventajas y limitaciones de la aplicación de dispersión de luz dinámica (DLS) y dispersión de rayos-X a bajo ángulo (SAXS) en la determinación de parámetros de binding y del espesor de la corona proteica siguiendo esquemas clásicos de titulación. Por otro lado, se presentarán resultados en lo referente a la visualización de la corona proteica mediante microscopía electrónica de transmisión con filtrado energético (EFTEM) y en condición criogénica (Cryo-TEM).

**Palabras Clave:** Nanomedicina, Corona Proteica, DLS, SAXS, EFTEM, Cryo-TEM.

#### Referencias

- 1) Chen, G. et al. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2826-2885
- 2) Zingg, R. et al. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology* **2019**, *11*, e1569
- 3) Anchordoquy, T. J. et al. *ACS Nano* **2017**, *11*, 12-18
- 4) Walkey, C. D. et al. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2780-2799

#### Agradecimientos

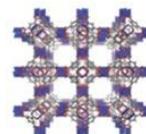
Se agradece a las siguientes instituciones: CONICET, UNLP, INIFTA, CNPEM, FAPESP y CNPQ.



# CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales

## 1er Encuentro Virtual

### 9 al 11 de Septiembre de 2020

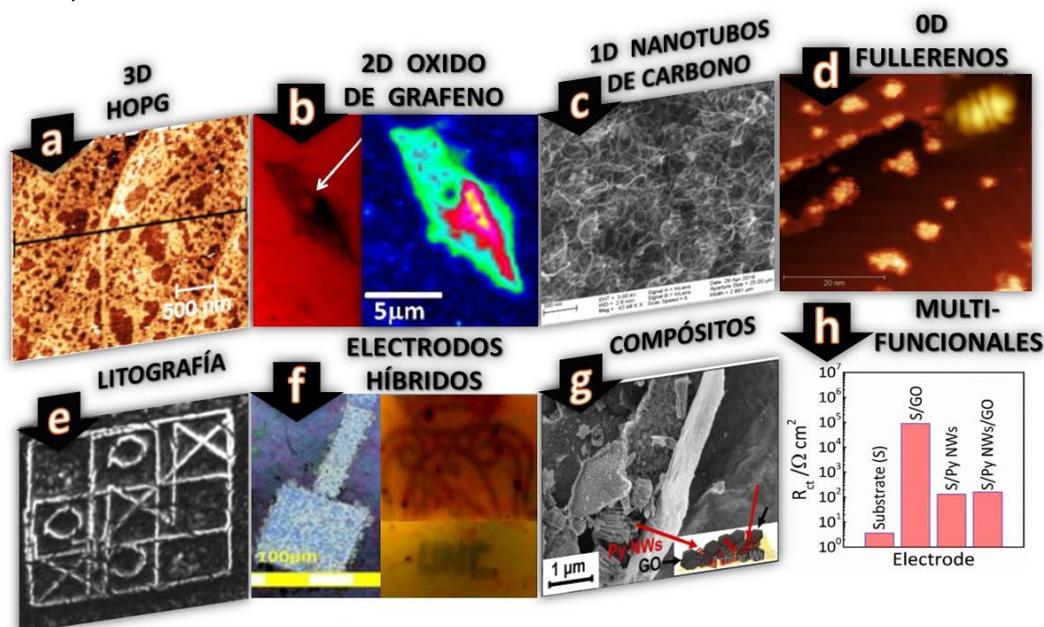


### Caracterización de propiedades multiplexadas en compuestos carbonosos con proyección en aplicaciones tecnológicas disruptivas

Noelia Bajales Luna

Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG-CONICET). Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FaMAF-UNC), Córdoba, Argentina. [noelia.bajales.luna@unc.edu.ar](mailto:noelia.bajales.luna@unc.edu.ar).

Los sistemas basados en las diversas formas alotrópicas del carbono (grafito, grafeno, óxido de grafeno, nanotubos de carbono y fullerenos) presentan notables atributos estructurales, eléctricos, ópticos, térmicos y químicos. Asimismo, la combinación de los mismos con nanoestructuras de diversa naturaleza o la generación controlada de defectos para inducir modificaciones en sus características intrínsecas ha dado lugar al desarrollo de materiales avanzados con propiedades multiplexadas de interés en innovaciones tecnológicas disruptivas. En este trabajo se presenta un análisis comparativo entre resultados de multi-caracterización de propiedades exhibidas por materiales carbonosos de baja dimensionalidad y *bulk* [1-5]. Se combinaron y complementaron en forma estratégica microscopías de alta resolución (SEM, AFM y STM), espectroscopías (XPS, EIS y espectroscopia Raman), difracción de rayos X (DRX) y magnetometrías (VSM y MOKE) para establecer los diferentes comportamientos inducidos en los materiales carbonosos estudiados, variando las condiciones experimentales. Además, se muestran algunos ejemplos de proyecciones innovadoras en tecnología disruptiva, atractivas por su bajo costo y fácil implementación a distintas escalas.

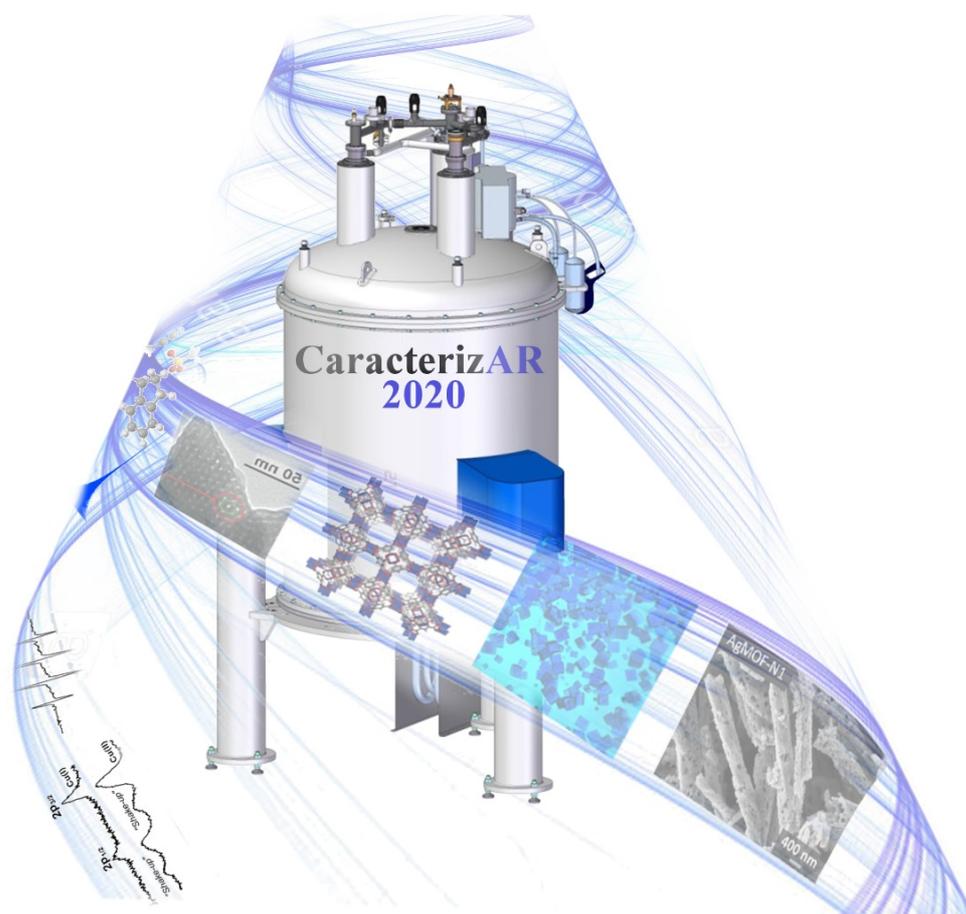


**Figura 1.** (a-d) Sistemas basados en el carbono con distintas dimensionalidades. (e-h) Ejemplos de aplicaciones innovadoras

**Palabras Clave:** HOPG, óxido de grafeno, nanotubos de carbono, fullerenos, compósitos multifuncionales

#### Referencias:

[1] D. M. Arciniegas Jaimes, P. Márquez, A. Ovalle, J. Escrig, O. Linarez Pérez, N. Bajales. Sci. Rep. (aceptado Julio 2020). [2] L. A. Pérez, N. Bajales, G. I. Lacconi. Appl. Surf. Sci. 495 (2019) 143539. [3] L. Venosta, N. Bajales, N., S. Suárez, P. G. Bercoff. Beilstein J. Nanotech. 9 (2018) 2708-2717. [4] M. Merlo. Tesinas de grado (en ejecución), FaMAF-UNC. [5] N. Bajales, T. Mayamashi, W. Wulfhekel, J. Wilhelm, M. Walz, M. Stendel, A. Bagrets, F. Evers, S. Ulas, B. Kern, A. Böttcher, M. M. Kappes. J. Chem. Phys. 138 (2013) 10, 104703. **Agradecimientos:** SECyT-UNC, CONICET, LAMARX, LANN, CEDENNA-USACH.

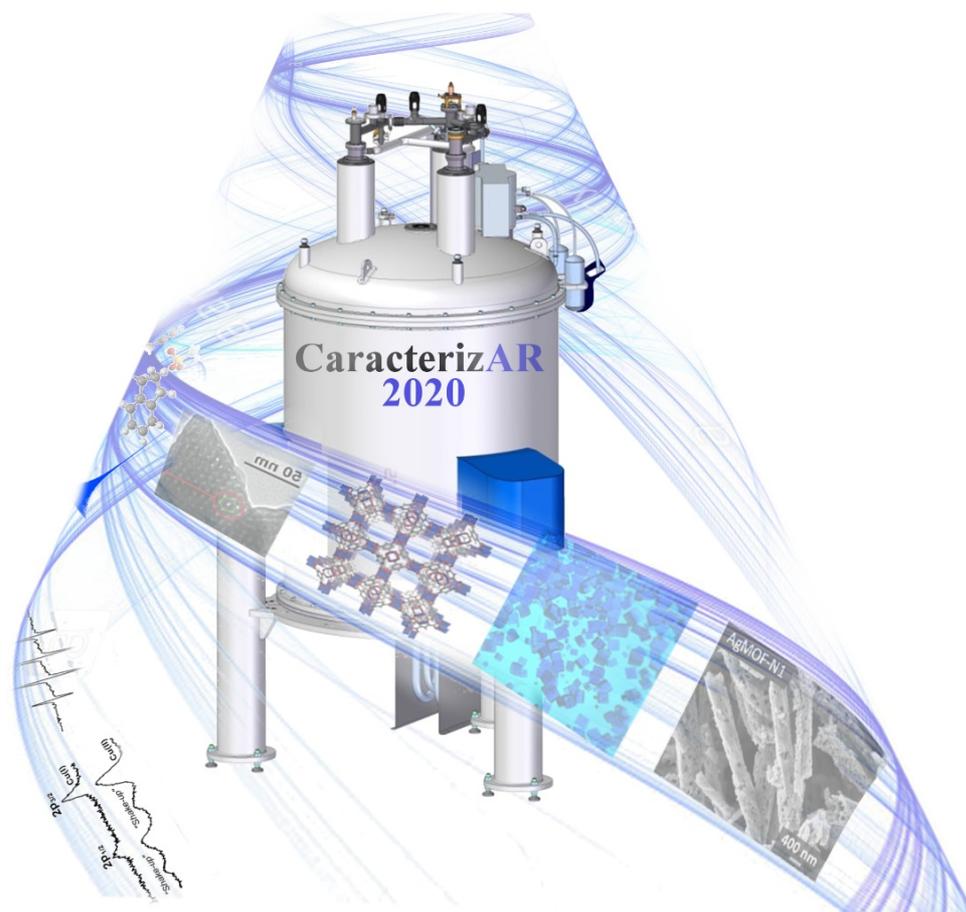


## CaracterizAR 2020

### Presentaciones Orales

## CaracterizAR 2020 – Presentaciones Orales

P-1	Espectrometría de masas de iones secundarios detectados por tiempo de vuelo (TOF-SIMS) para el análisis químico-composicional multidimensional de materiales
P-11	Caracterización por EPR, mediciones magnéticas y cálculos computacionales de complejos metálicos de Co(II) y de Zn(II) y Co(II) dopados con Cu(II) con el ligando ácido picolínico
P-28	Caracterización multianalítica aplicada al estudio de obras de arte moderno y contemporáneo
P-29	Caracterización por TEM, SEM, HT-XRD y DSC de composites óxido-metal obtenidos a partir de una plataforma de diseño polifuncional
P-37	Porosidad permanente en entramados metal-orgánicos (MOFs)
P-38	Caracterización de rocas de yacimientos de petróleo por RMN unilateral
P-39	Espectroscopía de ablación inducida por Láser (LIBS) como herramienta para detección de elementos en diferentes matrices
P-40	Películas bioadhesivas con base en complejos inter-polímeros para liberación controlada de aciclovir
P-58	Estudio de propiedades mecánicas y tribológicas mediante nanoindentación
P-72	Estudio XANES de la oxidación de tioles biológicos catalizada por clusters atómicos de Ag <sub>5</sub>
P-90	Metodología para la determinación del diámetro de nanopartículas semiconductoras en medios complejos mediante espectros de absorción
P-96	Estudio de hemilabilidad de ligandos dialilfosfina empleando resonancia magnética nuclear (RMN)
P-102	Caracterización de la química y la distribución interna de puntos cuánticos de CdTe en películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> mediante XPS
P-111	Estudio de la distribución 3D de nanopartículas de hierro cerovalente inmovilizadas en esferas de poliacrilonitrilo y de la distribución de contaminantes luego de su uso en remediación ambiental
P-112	CARACTERIZACIÓN DE MICELAS DE CASEÍNA COMO SISTEMAS PORTADORES DE SULFADIAZINA DE PLATA PARA LIBERACIÓN CONTROLADA
P-125	Estudio de la intercalación de AlF <sub>3</sub> en grafito mediante técnicas de caracterización de superficies (XPS y STM) y volumen (RBS)
P-126	Caracterización de materiales aplicado a cátodos de baterías de litio-azufre producidos con biomasa
P-120	Caracterización In Situ de la síntesis de nanohilos de oro mediante técnicas XAFS y SAXS

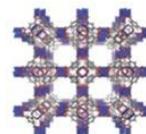


# CaracterizAR 2020

## Resúmenes



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Espectrometría de masas de iones secundarios detectados por tiempo de vuelo (TOF-SIMS) para el análisis químico-composicional multidimensional de materiales

Laura C. Baqué<sup>1</sup>, Oscar Grizzi<sup>1</sup> y Adriana C. Serquis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN), CNEA, CONICET, Centro Atómico Bariloche, S. C. de Bariloche, Argentina.  
[baquel@cab.cnea.gov.ar](mailto:baquel@cab.cnea.gov.ar)

La técnica de espectrometría de masas de iones secundarios detectados por tiempo de vuelo (TOF-SIMS) es una poderosa técnica de análisis de alta resolución y sensibilidad que permite obtener información químico-composicional multidimensional de un amplio rango de muestras (metálicas, cerámicas, vítreas, poliméricas, geológicas, biológicas, etc.) [1]. Esencialmente consiste en bombardear la muestra con un haz de iones primarios generando, por un proceso de sputtering, un haz de iones secundarios cuyas masas son luego separadas de acuerdo al tiempo de vuelo (ver Figura 1). El equipo de TOF-SIMS instalado recientemente en la CNEA es el primero de su tipo en Sudamérica. Además, posee una configuración muy completa que incluye una fuente de iones focalizados (FIB) para seccionado transversal de muestras inhomogéneas y una fuente de clúster de Ar para sputtering de materiales orgánicos. En este trabajo se dará una introducción general a la técnica de TOF-SIMS, se presentarán las capacidades analíticas del equipo, y se discutirán sus potencialidades y limitaciones para la caracterización de materiales.

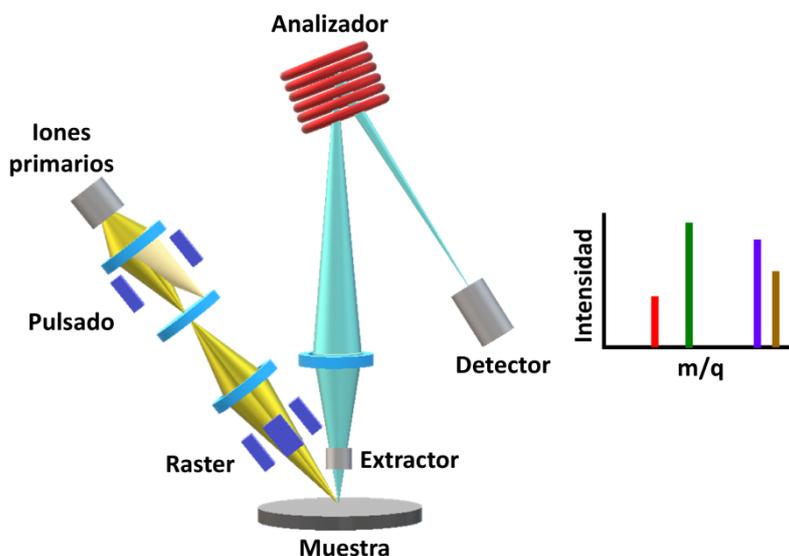


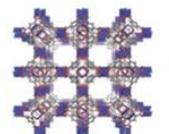
Figura 1. Principio de funcionamiento del TOF-SIMS.

**Palabras Clave:** TOF-SIMS, espectro de masas, imágenes de iones, perfil en profundidad.

**Referencias y agradecimientos:** [1] Vickerman, J. C. and Briggs, D., Eds., "TOF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry", 2nd Ed., IM Publications (2013). La adquisición del equipo TOF-SIMS fue financiado por la ANPCyT y por la CNEA a través del Proyecto PME-2015-0094.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Sólidos mesoestructurados para la remoción de contaminantes emergentes en agua

Tamara B. Benzaquén<sup>1</sup>, Magdalena Ravanelli<sup>1</sup>, Paola M. Carraro<sup>1</sup>, Griselda A. Eimer<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CITEQ – CONICET – UTN, Córdoba, Argentina. [pcarraro@frc.utn.edu.ar](mailto:pcarraro@frc.utn.edu.ar)

La prevención de los riesgos para la salud y el medio ambiente por la exposición a los llamados Contaminantes Emergentes (CE), supone hoy en día un auténtico reto. Los métodos tradicionales de tratamiento sumados a la normativa vigente, no son suficientes para proteger a la población y al medio ambiente frente a estas sustancias debido a sus particulares características químicas y toxicológicas. Entre ellos podemos encontrar a los denominados Disruptores Endócrinos (DEs). Estos están asociados desde hace varios años con la aparición de infertilidad, comportamiento sexual alterado, alteración de la función tiroidea, aumento de la incidencia de ciertos tipos de cáncer, etc.<sup>1</sup>. En este contexto, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) aparecen como una alternativa de degradación muy prometedora<sup>2</sup>. En particular las reacciones de fotocatalisis y foto-Fenton heterogéneas son bien conocidas por su capacidad para degradar compuestos orgánicos recalcitrantes en agua. Muchas investigaciones revelan que las estructuras mesoporosas son efectivas como catalizadores heterogéneos para la degradación de compuestos orgánicos<sup>3</sup>. Por otro lado, ante la creciente necesidad de desarrollar alternativas tecnológicas que permitan la utilización de desechos de procesos productivos, se ha comenzado a trabajar en la posibilidad de aprovechar un residuo vegetal abundante como es la cascarilla de arroz<sup>4</sup>, como fuente de silicio para la síntesis de los catalizadores mencionados. En el presente trabajo se sintetizaron materiales mesoporosos del tipo MCM-41 utilizando cáscara de arroz como fuente renovable de silicio. En una primera etapa, se evaluaron dos lavados previos de la cáscara de arroz, con agua y ácido nítrico, obteniéndose sílice de alta área superficial para el lavado con ácido. El material mesoporoso síliceo se sintetizó mediante el método de tratamiento hidrotérmico utilizando el silicato extraído de la cáscara como precursor de sílice y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como plantilla. El soporte MCM-41 luego fue modificado con Fe por el método de impregnación húmeda para su utilización como catalizadores heterogéneos, en la degradación de diferentes compuestos orgánicos en medio acuoso, como herbicidas (atrazina, ATZ), compuestos derivados de la industria del plástico (bisfenol A, BPA) y de la industria farmacéutica (paracetamol, PCT), aplicando la reacción foto-Fenton heterogénea; y así alcanzar un sistema catalítico de mayor eficiencia. Todos los sólidos sintetizados se caracterizaron físico-químicamente mediante distintas técnicas: DRX, UV-vis, SEM, adsorción - desorción de N<sub>2</sub>, Piridina, entre otras. Todos los materiales exhibieron alta superficie específica, volumen de poros y buena regularidad estructural que retiene la estructura característica de materiales mesoporoso luego de la incorporación del metal. Estos materiales mesoestructurados se probaron con éxito en la degradación de ATZ, BPA y PCT en medio acuoso, mediante el proceso de foto-Fenton heterogénea. Los distintos parámetros de reacción fueron evaluados y en las mejores condiciones encontradas el catalizador con la menor carga de hierro (2.5 %p/p de Fe) presentó la mayor degradación de contaminantes. Probablemente este comportamiento este relacionado al mayor porcentaje de iones aislados Fe<sup>3+</sup> (sitios accesibles y activos para la reacción) fuertemente ligados a la superficie mesoporosa encontrados en este material. Así, se encontró un material económicamente atractivo con un excelente rendimiento en el proceso foto-Fenton para la degradación de tres importantes contaminantes emergentes como son la atrazina, el Bisfenol A y el paracetamol.

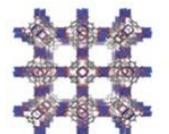
**Palabras Clave:** MCM-41, silicio natural, procesos avanzados de oxidación, contaminantes emergentes.

#### Referencias:

- 1- J. M. Vogel. Túnel Vision: The regulation of endocrine disruptors. (2004). Policy Sci, 37, 277-- 285.
- 2- I. Oller, S. Malato, J. Sánchez-Pérez, Scie. Total Environ. 409 (2011) 4141-4166
- 3 - Carraro P.M., Elías V.R., García Blanco A.A., Sapag K., Eimer G.A., Oliva M.I. (2014) International Journal of Hydrogen Energy 39:8749-8753.
- 4- Seguimiento del Mercado del Arroz de la FAO (SMA) <http://www.fao.org/economic/est/publicaciones/publicaciones-sobre-el-arroz/seguimiento-del-mercado-del-arroz-sma/es/> Accessed 3 February 2020.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Diseño de instrumental para la determinación del coeficiente magnetoeléctrico dinámico de compuestos multiferroicos

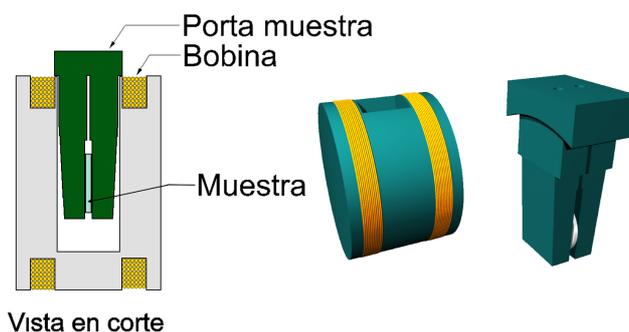
J. Camargo, M. Lere, M. Castro, L. Ramajo

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.  
[icamargo@fi.mdp.edu.ar](mailto:icamargo@fi.mdp.edu.ar)

El efecto magnetoeléctrico es el fenómeno por el cual un campo magnético (H) produce una polarización eléctrica, o un campo eléctrico (E) origina una magnetización. Este efecto ha ganado gran atención debido a sus posibles aplicaciones en la nueva generación de detectores de campo magnético, sensores, transductores, así como para el avance en el almacenamiento magnético [1].

En general, los métodos experimentales para medir el coeficiente magnetoeléctrico son los métodos estáticos, cuasi estáticos, dinámicos y dinámicos pulsados [2]. En el método dinámico, la muestra se somete a la acción de un campo magnético alterno superpuesto en un campo magnético continuo y variable, que genera en los extremos del material una respuesta de voltaje (señal ME) que permite obtener el valor indirectamente [3]. Este método ha tenido una gran recepción ya que reduce los problemas de acumulación de carga en el borde de la muestra.

Este trabajo presenta la configuración y montaje de un equipo empleado para la cuantificar el coeficiente magnetoeléctrico dinámico ( $\alpha$ ) de compuestos cerámicos multiferroicos. En particular, se analizan las propiedades magnetoeléctricas de los compuestos de composición  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (BNKT-NCF). En el método dinámico, la señal magnetoeléctrica (ME) es registrada midiendo el potencial eléctrico a través de la muestra bajo un campo magnético continuo y variable en presencia de un campo magnético de CA (Figura 1). Los elementos de medición constan de un sistema de polarización (eléctrico y magnético), para polarizar la cerámica magnetoeléctrica, y un *lock-in* para generar la señal alterna y filtrar el ruido. Además, dada la baja señal ME es necesario un blindaje adecuado y una sección fina de electrodos junto al amplificador tipo *lock-in*. El rendimiento de los dispositivos fabricados resulta satisfactorio para realizar la medición dinámica del efecto ME para materiales magnetoeléctricos basados en cerámicos multiferroicos.



**Figura 1.** Celda de medición utilizada para soportar y sensor la muestra a temperatura ambiente.

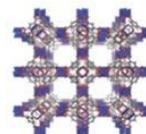
**Palabras Clave:** Instrumentación, Coeficiente Magnetoeléctrico, Multiferroicos.

#### Referencias:

- [1] J Camargo, L Ramajo, F Rubio-Marcos, M Castro, *Advanced Materials Research*, 975 (2014) 3-8.
- [2] S Mazumder, G S Bhattacharya, *Materials Research Bulletin*, 38 (2003) 303-310.
- [3] G S Bhattacharya, S Mazumder, S Baisnab, *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 4 (2004) 185-188.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización físico-química de nanomateriales

Cintia Belén Contreras<sup>1,2</sup>, Fiona Britto<sup>1,2</sup>, Priscila Vensaus<sup>1,2</sup>, Galo J.A.A. Soler Illia<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Nanosistemas (UNSAM), Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>CONICET, Argentina.  
[ccontreras@unsam.com](mailto:ccontreras@unsam.com)

Los últimos avances en las herramientas y metodologías de síntesis han permitido la construcción de numerosos nanomateriales híbridos orgánico-inorgánicos, cuya funcionalidad es una consecuencia de la sinergia de las propiedades de sus diferentes bloques de construcción (nanopartículas, sistemas porosos, paredes, funciones superficiales, polímeros, etc.) y de sus interacciones, resultado de una localización espacial bien definida. El INS-UNSAM cuenta con equipamiento de última tecnología para la caracterización físico-química, composicional, funcional y estructural, así como para el análisis cualitativo y cuantitativo, de nanomateriales, y muestras en general.

Se incluye: *FTIR (Nicolet iS-50 Advanced y Nicolet iN-10)*, para el estudio de sólidos, superficies y líquidos, permite realizar mapas químicos donde se identifican grupos funcionales y su disposición espacial dentro de la muestra. *DLS (Brookhaven NanoBrook Omni)*, para analizar tamaños de partículas de 0.3 – 1000 nm de diámetro, masa molecular y potencial Z. *UV-Vis-NIR (Shimadzu UV-3600 Plus)*, permite obtener espectros de transmisión y reflexión (especular y reflectancia difusa) de líquidos, polvos y superficies, la medición de color, transmitancia y reflectancia de muestras diversas, así como la cuantificación de especies químicas y biológicas, en todo el rango desde el ultravioleta medio hasta el infrarrojo cercano. *Espectrofluorescencia (Edinburg FS5)* para obtener espectros de emisión y excitación, así como cuantificar especies químicas y biológicas fluorescentes y fosforescentes. *Analizador de ángulo de contacto (Kruss DSA25E)*, para la determinación de ángulo de contacto estático y dinámico, energía libre superficial, tensión interfacial y tensión superficial en líquidos. *Porosimetría (Autosorb iQ-MP/Kr-XR)* para realizar una caracterización textural, tamaños de poro y distribución de tamaños, en sólidos adsorbentes macro, meso y microporosos, particularmente sensible en microporosos. *DRX (Bruker D8 Advance Eco)*, *XRF (Bruker S2 Puma)*, permite conocer la estructura cristalina de la materia. Para muestras de polvos se puede identificar y cuantificar fases cristalinas, determinar los parámetros de red y el tamaño de cristalita, y screening de polimorfos. En el caso de películas delgadas, permite identificar las fases cristalinas presentes y también el espesor y la rugosidad de las películas.

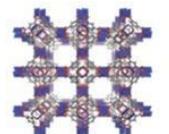
**Palabras Clave:** nanomateriales híbridos, caracterización físico-química, composición funcional y estructural.

#### Referencias:

<http://www.unsam.edu.ar/institutos/ins/servicios/>



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



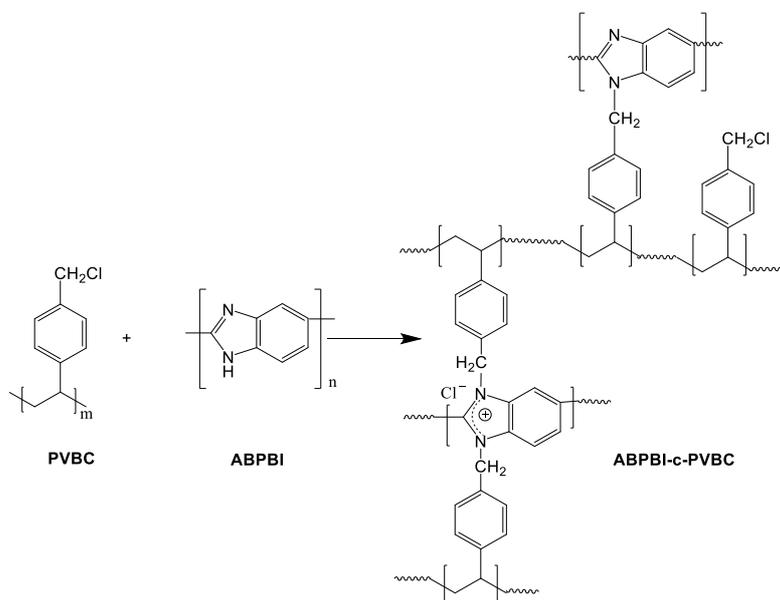
### Caracterización de membranas poliméricas de intercambio aniónico

Roxana Coppola<sup>1</sup>, Yamila Garro Linck<sup>2</sup>, Hernán Lozano<sup>1</sup>, Gustavo A. Monti<sup>2</sup>, Norma D'Accorso<sup>3</sup> y Graciela Abuin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. General Paz 5445, San Martín, Bs. As., Argentina. <sup>2</sup>Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, UNC - IFEG (CONICET), Av. Haya de la Torre s/n, Córdoba. <sup>3</sup>CIHIDECAR (CONICET), Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, Intendente Güiraldes 2160, Pabellón II, 3° piso, Ciudad Universitaria, Bs. As., Argentina. [rcoppola@inti.gob.ar](mailto:rcoppola@inti.gob.ar)

Las membranas de intercambio iónico están compuestas por un sustrato polimérico hidrofóbico, grupos funcionales iónicos unidos covalentemente al sustrato y contraiones móviles. En particular, las membranas de intercambio aniónico suelen contener grupos catiónicos de amonio cuaternario, imidazoles o guanidinos [1,2]. Estos materiales se aplican en celdas de combustible, electrolizadores, baterías de flujo redox, celdas de electrodiálisis inversa y sorción de contaminantes.

En este trabajo se sintetizaron membranas de intercambio aniónico en distintas proporciones molares de polibenzoimidazol (ABPBI) entrecruzado con policloruro de vinilbenzilo (PVBC) en distintas proporciones molares, cuya estructura química se muestra en la Figura 1. El entrecruzamiento de ambos polímeros se verificó espectroscópicamente por FTIR y RMN de sólido. La morfología del material se estudió por microscopía de barrido electrónico con EDS. La estabilidad térmica se estudió por termogravimetría (TGA), mientras que su capacidad de intercambio iónico (IEC) se determinó mediante titulación potenciométrica. Los resultados obtenidos indican que las membranas poseen buenas propiedades para ser utilizadas en las distintas aplicaciones mencionadas. Además, las mismas poseen grupos clorometilo (-CH<sub>2</sub>Cl) libres, capaces de ser sustituidos.



**Figura 1.** Reacción entre los polímeros ABPBI y PVBC.

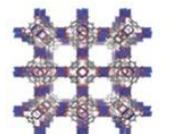
**Palabras Clave:** Membrana de intercambio aniónico, Polímeros, FTIR, RMN, SEM, EDS, TGA, IEC.

#### Referencias:

- [1] J. Ran, L. Wu, Y. He, Z. Yang, Y. Wang, C. Jiang, L. Ge, E. Bakangura, T. Xu, Ion exchange membranes: New developments and applications, *J. Memb. Sci.* 522 (2017) 267–291. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.033>.
- [2] M. Paidar, V. Fateev, K. Bouzek, *Electrochimica Acta* Membrane electrolysis — History, current status and perspective, *Electrochim. Acta.* 209 (2016) 737–756. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.209>.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Alúmina Mesoporosa Ordenada aplicada en la Ozonización de Efluentes Farmacéuticos. Relación entre propiedades estructurales y superficiales de los materiales y la remoción de materia orgánica

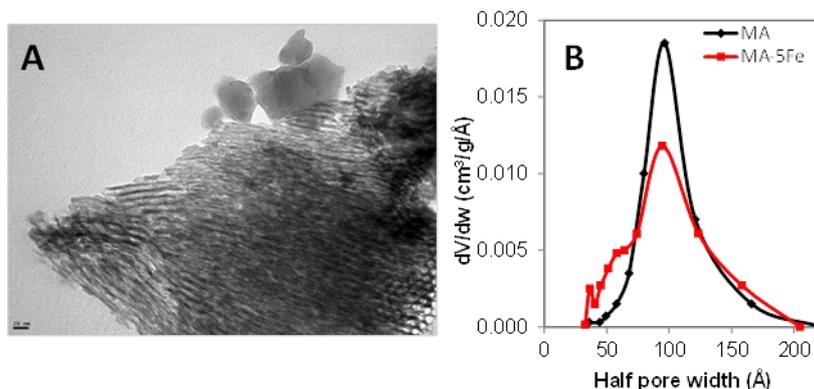
Carla di Luca<sup>1</sup>, Natalia Inchaurredo<sup>1</sup>, Rodrigo Parra<sup>2</sup> y Patricia Haure<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales. División Catalizadores y Superficies (INTEMA-CONICET), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina. <sup>2</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales. División Cerámicos (INTEMA-CONICET), Mar del Plata, Argentina. [cardiluca@gmail.com](mailto:cardiluca@gmail.com).

Se sintetizó alúmina mesoporosa ordenada (MA) y MA dopada con Fe (4,7% P/P Fe, MA-5Fe) mediante la metodología de autoensamblaje inducido por evaporación del solvente [1], los materiales se aplicaron con éxito en la ozonización del antibiótico sulfametoxazol (SMX).

Las características superficiales y estructurales de los materiales se determinaron mediante: **XRD, Fisisorción de N<sub>2</sub>, TEM, SEM, TGA, TPD de piridina** y determinación del punto de carga cero (PZC).

Los estudios de caracterización revelaron que luego del tratamiento térmico a 400°C, todos los residuos de síntesis fueron eliminados (TGA). No se detectaron fases cristalinas de óxidos metálicos de Fe y Al (XRD). Las micrografías de TEM mostraron el desarrollo de mesoporos ordenados con un diámetro de ~ 10 nm (**Figura 1-A**). Asimismo, las mediciones de fisisorción de N<sub>2</sub> confirmaron la mesoporosidad ordenada de los materiales, con áreas específicas de 300 m<sup>2</sup>/g para MA y 320 m<sup>2</sup>/g para MA-5Fe, con un volumen de poros de 1 cm<sup>3</sup>/g y una distribución de tamaño de poro angosta centrada en torno a 10 nm (**Figura 1-B**). Ambos materiales mostraron un pH<sub>PZC</sub> = 7.5, en consistencia con valores reportados en bibliografía para sistemas de óxidos metálicos análogos. Las mediciones de acidez superficial (TPD de piridina) revelaron que el dopado de la matriz de alúmina con especies férricas incrementó la concentración de sitios ácidos en relación con MA, sin embargo, ambos materiales exhibieron igual fuerza ácida.



**Figura 1.** Caracterización de MA: A) Micrografía TEM de MA y B) Distribución de tamaño de poros.

Los efluentes ozonizados fueron monitoreados en términos de concentración de SMX y sus intermediarios de reacción (**HPLC**), Carbono Orgánico Total (**TOC**), Remoción de aromaticidad (**UVA<sub>254</sub>**), consumo de ozono (determinaciones de C<sub>O3</sub> en fase gas y fase líquida) y evolución de pH.

La ozonización de SMX (20 mg/L) se realizó en un reactor tipo tanque agitado semicontinuo a: T = 22 °C, [O<sub>3</sub>] gas = 10 mg/L, Q<sub>gas</sub> = 42 L/h, [sólido] ≈ 1 g/L, t = 120 min. La adición de MA o MA-5Fe no afectó la velocidad de eliminación de SMX, en relación con la ozonización simple (X<sub>SMX</sub> = 100% y X<sub>TOC</sub> = 26%), pero logró incrementar de forma notable la remoción de materia orgánica (X<sub>TOC</sub> = 86%) a pH ácido. En ensayos específicos, se demostró que los materiales mesoporosos de alúmina se desempeñan como fuertes adsorbentes tanto a pH ácido como neutro, sin registrar contribución catalítica.

**Palabras Clave:** Alúmina Mesoporosa, Tratamiento de Aguas Residuales, Oxidación en Fase Líquida.

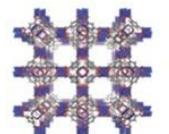
#### Referencias:

[1] N. Inchaurredo, C. di Luca, F. Mori, A. Pintar, G. Žerjav, M. Valiente, C. Palet, Journal of Environmental Chemical Engineering. 7 (2019) 102901. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102901>.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen el financiamiento de CONICET, UNMdP y ANPCyT (PICT-2017-3729).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Análisis de la Superficie OH/ZnO (0001) mediante Espectroscopía de Iones y Átomos Neutros

Andrea M. Lucero Manzano, Esteban D. Cantero, Esteban A. Sánchez y Oscar Grizzi

Centro Atómico Bariloche, CNEA, CONICET. S. C. de Bariloche, Argentina. [andrea.lucero@cab.cnea.gov.ar](mailto:andrea.lucero@cab.cnea.gov.ar)

Se describe la técnica de dispersión de iones (TOF-DRS [1]) para caracterizar la evolución de la superficie ZnO (0001) en condiciones de ultra alto vacío. En TOF-DRS se bombardea la superficie con un haz pulsado de iones energéticos ( $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  entre 3 y 10 keV) y se detectan tanto los proyectiles (iones y neutros) reflejados, como los átomos del sustrato (iones y neutros) emitidos en colisiones únicas. Normalmente la detección se realiza en un ángulo sólido pequeño que está dentro de la región angular comprendida entre  $30^\circ$  y  $65^\circ$  (ver inset figura 1). El análisis en energía o de tiempo de vuelo de las partículas detectadas (figura 1) da información sobre: i) la composición superficial con una gran sensibilidad a la última capa atómica del material y ii) la estructura cristalográfica. La técnica opera en vacío, preferentemente en ultra alto vacío para mantener las propiedades de la superficie inalteradas y es fácilmente combinable con otras técnicas de superficies como difracción de electrones y diversas espectroscopías de electrones. Aquí discutimos un problema actual de adsorción en una superficie aislante típica (ZnO) usada frecuentemente en sensores y otras aplicaciones. Para algunas de estas aplicaciones se considera que la superficie está bien ordenada y completamente limpia. Sin embargo, estas condiciones son difíciles de obtener por la presencia de defectos, el enriquecimiento o falta parcial de alguno de los elementos, la presencia de agua, H u OH. En particular se conoce que esta superficie es muy reactiva ante pequeñas cantidades de agua y aún en condiciones de ultra alto vacío hay indicios que la superficie se cubre rápidamente con agua o con grupos oxidrilos. TOF-DRS nos permite discutir la cinética de adsorción, los cubrimientos máximos, los sitios de adsorción y la dependencia con la temperatura. Otras técnicas convencionales (UPS y LEED) dan información sobre los cambios en la función trabajo y el orden de la superficie a largo alcance. Los resultados son comparados con cálculos recientes [2].

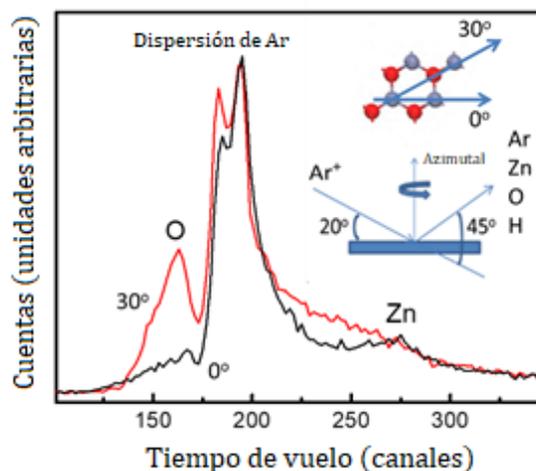


Figura SEQ Figura \\* ARABIC 1. Espectro de TOF-DRS a lo largo de las direcciones azimutales de  $0^\circ$  (negro) y de  $30^\circ$  (rojo). Inset: esquema de TOF-DRS.

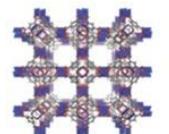
**Palabras Clave:** espectroscopía de tiempo de vuelo, adsorción en ZnO

#### Referencias:

- [1] TOF-DRS: Direct Recoil Spectroscopy with Time-of-flight analysis. L. Salazar Alarcón; J. Jià; A. Carrera; V.A. Esaulov; H. Ascolani; J.E. Gayone; E.A. Sánchez; O. Grizzi. *Vacuum* 2014, 80.
- [2] Iachella, M.; Cure, J.; Rouhani, M. D.; Yves Chabal, Y.; Carole Rossi, C.; Estève, A., *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122, 38, 21861-21873.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

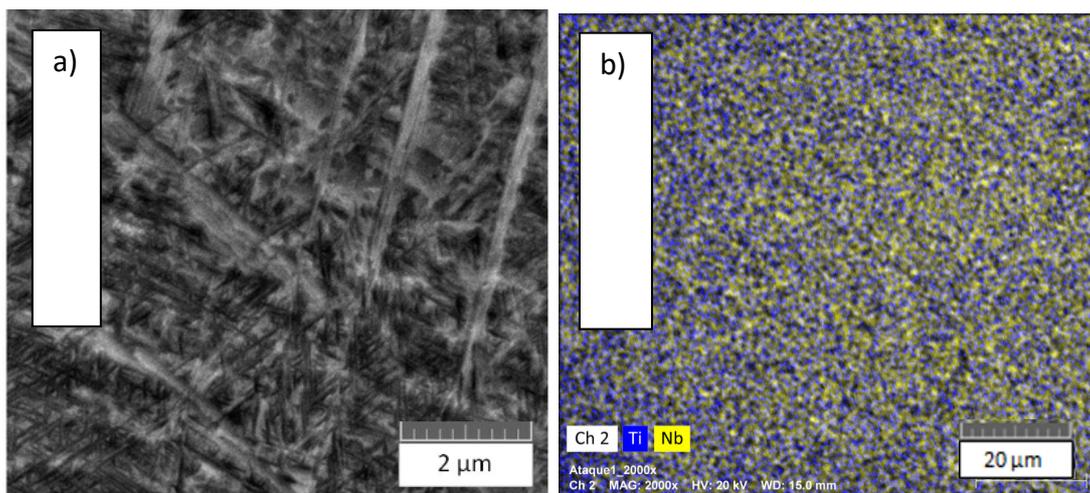


### Study of the microstructure of a martensitic TiNb alloy for biomedical applications

Pedro Enrique M. B. Marques<sup>1</sup>, Mateus C. Porto<sup>1</sup>, Hendrick V. Carrijo<sup>1</sup> and Adriana C. Rocha<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, Brasil. [pedro-monforte@poli.ufrj.br](mailto:pedro-monforte@poli.ufrj.br) <sup>2</sup>Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM-COPPE), Rio de Janeiro, Brasil.

Among the titanium alloys, the addition of Nb in bands of determined compositions can favor the reduction of the elastic modulus of the material, a crucial factor for its application in prosthetics. Among these compositions, studies reported that the alloys with 17,5-25%Nb present structure predominantly dominated by the martensitic phase  $\alpha''$ . The objective of this work was to characterize the Ti-20Nb alloy in its as-cast state to analyze the phase distribution generated by the addition of Nb. To accomplish so, various characterization techniques as optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and micro hardness analyses were conducted. OM images showed coarse grain size and equiaxial dendritic structure. SEM images depict very typical martensitic morphology, in agreement to XRD analysis that indicated the complete presence of  $\alpha''$  phase. Therefore, results show that  $\alpha$  phase predicted in equilibrium diagram was completely suppressed by martensitic transformation  $\beta \rightarrow \alpha''$ .

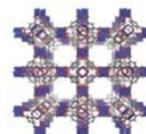


**Figure 1.** a) SEM image showing a complete transformed martensitic morphology. b) EDS mapping showing complete elemental dispersion in the alloys microstructure.

**Palabras Clave:** Titanium alloys; Microstructural characterization; Metallic biomaterials; Phase prediction.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Influencia de las nanopartículas de plata sobre sistemas de grafeno

Jackelyne Medina Villanueva<sup>1</sup>, Carlos V. Landauro<sup>1,2</sup>, Justiniano Quispe-Marcatoma<sup>1,2</sup>,  
L. Akashi<sup>3</sup>, Ana Champi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú. [jackelyne.medina@unmsm.edu.pe](mailto:jackelyne.medina@unmsm.edu.pe)

<sup>2</sup>Centro de Investigaciones Tecnológicas, Biomédicas y Medioambientales, Calle José Santos Chocano 199, Bellavista, Callao, Perú.

<sup>3</sup>Universidad Federal de ABC, Sao Paulo, Brasil.

El grafeno es un material bidimensional compuesto por átomos de carbono en un arreglo hexagonal. Fue aislado por primera vez en un laboratorio en el 2004 por Novoselov, et. al.<sup>[1]</sup>, usando exfoliaciones micromecánicas. Desde su descubrimiento, este material llamó la atención por sus características físicas, impresionante propiedades mecánicas, alta movilidad electrónica y propiedades ópticas, entre otros. Estas características abren la posibilidad a múltiples aplicaciones tecnológicas. Una de estas aplicaciones consiste en funcionalizar grafeno con materiales metálicos a nanoescala, como la plata, que presenta alta conductividad eléctrica, estabilidad química y es un excelente agente antibacteriano. Por lo que su incorporación al grafeno posibilita modificar sus propiedades originales, incorporando defectos en la estructura cristalina y creando un *gap*<sup>[2]</sup>.

Dentro del contexto indicado líneas arriba, en el presente estudio se obtuvieron sistemas de grafeno (monocapa, bicapa, pocas capas, multicapas) por el método de exfoliación micromecánica. Estos sistemas están dispuestos en un sustrato de óxido de silicio de 300 nm. Además, por microscopía de fuerza atómica y espectroscopia Raman se determinó el número de capas en cada sistema. Sobre estos sistemas de grafeno se depositaron nanopartículas de plata (NP's-Ag) por *magnetron sputtering* para conseguir la formación de *clusters* (aglomerados de átomos de plata)<sup>[3]</sup>, y por espectroscopia Raman se observaron los defectos inducidos por las NP's metálicas en la estructura cristalina del grafeno. Con el fin de controlar este *band gap* se varió de forma sistemática el tiempo de depositado de los átomos de plata en valores de 6 s, 10 s y 14 s. Los resultados preliminares por espectroscopia Raman muestran la formación de defectos en la red cristalina de grafeno producidos por la incorporación de NP's-Ag. Esta investigación, aún en desarrollo, proporciona bases para continuar el estudio de la influencia del grafeno sobre la relación de aspecto geométrico de las NP's-Ag.

**Palabras claves:** Grafeno, nanopartículas de plata, exfoliación micromecánica, Raman, AFM, magnetron sputtering.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen al Dr. Andrés Guerra, de la Pontificia Universidad Católica del Perú, y a la Dra. Gretty Villena, de la Universidad Nacional Agraria La Molina, por las facilidades brindadas para realizar medidas complementarias de espectroscopia Raman y Microscopia de Fuerza Atómica, respectivamente.

#### Referencias

[1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306 (5696): 666-9.

[2] H. Ferreira, et. al. (2017). Tuning the Defects in AgO Nanoparticles/Graphene Bilayers System by Laser Power Density. *Journal of Physical Science and Application*, 2017, pp.21-28.

[3] P. Asanithi, et. al. (2012). Growth of Silver Nanoparticles by DC Magnetron Sputtering. *Journal of Nanomaterial*, 2012.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de arcillas para su uso en adsorción de Cd(II) utilizando DRX y FTIR

Gisele Portela<sup>1</sup>, Alejandra Tironi<sup>1</sup>, Claudia C. Wagner<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Olavarría, CIFICEN (CONICET-CICPBA-UNCPBA), Buenos Aires, Argentina. e-mail: gportela@fio.unicen.edu.ar, atironi@fio.unicen.edu.ar, cwagner@fio.unicen.edu.ar

Los minerales arcillosos han demostrado su efectividad como adsorbentes de metales pesados, siendo factores favorables para su uso el bajo costo del proceso y disponibilidad. La contaminación ambiental por metales pesados ha sido un tema ampliamente estudiado por el efecto adverso que tienen sobre la salud humana y la calidad del medio ambiente. Si bien no tienen peligro inmediato sobre la población, su acumulación conduce a una contaminación irreversible de cursos de agua superficiales, napas y suelo circundante. Dentro de los metales pesados, el cadmio es considerado como uno de los más tóxicos, junto con el mercurio y el plomo. La capacidad de adsorber Cd(II) varía con el tipo y cantidad de mineral arcilloso presente en la arcilla. En este trabajo se utilizan tres arcillas de mediano contenido de diferentes minerales arcillosos (montmorillonita, caolinita, illita) para remover Cd(II) de soluciones acuosas. Bajo las condiciones operadas (concentración inicial de Cd(II) 2-100 ppm, 100 mL solución, 2 g/L de arcilla, 180 min de agitado, 22°C) se determina la concentración adsorbida por unidad de masa adsorbente,  $q_e$  (mg/g). El objetivo es caracterizar el mineral arcilloso presente en la muestra de arcilla y determinar la influencia de sus características mineralógicas en el desempeño como adsorbente. Los minerales arcillosos se pueden describir por estructuras de capas de  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$  tetraédricas en combinación con capas octaédricas de  $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ . Cada lámina consiste en capa/s tetraédrica/s de sílice vinculada/s a una capa octaédrica de alúmina. La Figura 1 presenta un esquema de la estructura de los minerales montmorillonita, illita y caolinita, donde se observa la composición de las láminas, sustancias situadas entre las láminas y se identifica el espaciado interlamilar ( $d_{001}$ ). Para cada mineral arcilloso se midió  $d_{001}$  utilizando difracción de rayos X (DRX), mediante un equipo Bruker D2 PHASER. Los grupos OH presentes en cada mineral (color verde en Figura 1) se identificaron mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), utilizando un espectrofotómetro (Nicolet Magna-IR 550). Para la caolinita las bandas de absorción entre  $3500$  y  $3700 \text{ cm}^{-1}$  son asignadas a los estiramientos de los grupos OH. La frecuencia correspondiente al estiramiento de los OH internos, unidos a los átomos de aluminio y oxígeno es de  $3620 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que la frecuencia de los grupos OH que pueden formar enlace puente de hidrógeno con la capa de sílice presente en otra lámina, son  $3700$ ,  $3670$  y  $3650 \text{ cm}^{-1}$ , dichos estiramientos son susceptibles a las perturbaciones en el enlace por puente de hidrógeno y participan en el proceso de adsorción. La montmorillonita y la illita no poseen grupos OH externos. Se modeló la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) como una combinación lineal de la concentración inicial de Cd(II), el espaciado  $d_{001}$  y cantidad de grupos OH externos, para concentraciones iniciales menores y mayores a 30 ppm (Figura 2). Se determinó que a mayor  $d_{001}$  y mayor cantidad de grupos OH externos, mayor es el valor de  $q_e$ , aumentando la influencia de  $d_{001}$  cuando aumenta la concentración inicial utilizada (valores mayores a 30 ppm), ya que el coeficiente que afecta esta variable triplica su valor. Se concluye que la caracterización previa del mineral arcilloso mediante DRX y FTIR permitirá estimar el comportamiento de la arcilla como adsorbente de Cd(II).

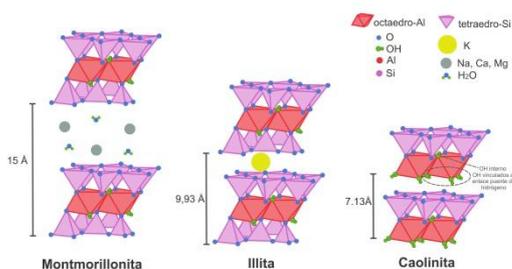


Figura 1. Estructura de los minerales arcillosos.

**Palabras Clave:** adsorción de Cd(II), caracterización de arcillas, DRX, FTIR

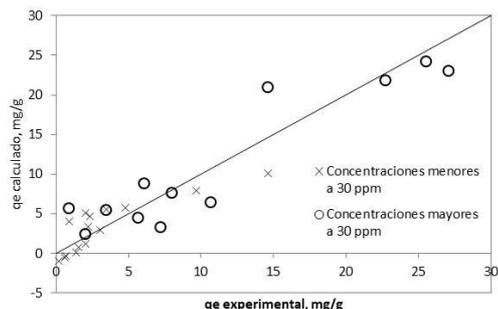
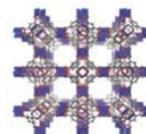


Figura 2. Análisis del ajuste.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización por EPR, mediciones magnéticas y cálculos computacionales de complejos metálicos de Co(II) y de Zn(II) y Co(II) dopados con Cu(II) con el ligando ácido picolínico

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

<sup>1</sup>Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Ciudad Universitaria, S3000ZAA Santa Fe, Argentina. <sup>2</sup>Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Río Negro, Argentina. <sup>3</sup>Instituto de Física del Litoral, Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mail: laura\_24\_89@hotmail.com

**Introducción.** La caracterización fisicoquímica de complejos de metales de transición paramagnéticos, como Cu(II) y Co(II), es de mucho interés en magnetismo molecular por el rol esencial que cumplen estas iones en sistemas biológicos y en materiales magnéticos moleculares [1,2]. Los estudios magnéticos y de EPR en estos compuestos combinados con cálculos computacionales proveen información sobre la estructura electrónica y las interacciones entre iones y permiten establecer correlaciones entre magnetismo y estructura [3].

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

**Resultados y Conclusiones.** El objetivo de este trabajo fue evaluar acoplamiento por intercambio en sistemas formados por dos iones metálicos paramagnéticos de distinta naturaleza química y con propiedades electrónicas diferentes, para lo cual se sintetizó y cristalizó el compuesto de Co(II) con ácido picolínico dopado con iones Cu(II) [CuCoPic]. Además, se sintetizó y cristalizó el compuesto de Zn(II) con ácido picolínico dopado con iones Cu(II) [CuZnPic] (isoestructural e isomorfo a CoPic) para evaluar las propiedades electrónicas del ion Cu(II) aislado. Los iones Co(II) en CoPic tienen una configuración de alto espín y forman cadenas estructurales en las que los centros metálicos están unidos por un doble puente de hidrógeno simétrico. Las mediciones magnéticas y los cálculos computacionales junto con las mediciones de EPR demostraron que este camino químico transmite interacciones de intercambio antiferromagnéticas débiles ( $J = -1.07 \text{ cm}^{-1}$ ). Cuando este compuesto está dopado con iones Cu(II), las cadenas estructurales de Co(II) se interrumpen por la presencia de la impureza. El experimento de EPR de monocristal realizado en el compuesto de Co(II) dopado con Cu(II) reveló la presencia de interacciones de intercambio Cu(II)-Co(II) muy débiles ( $|J| = 0.0015 \text{ cm}^{-1}$ ). Para poder evaluar dicha interacción se utilizaron también datos extraídos de las mediciones de monocristal del mismo complejo de Zn(II) dopado con Cu(II). Los experimentos de EPR en monocristal orientado de CuCoPic y CuZnPic, en conjunto con los cálculos computacionales, permitieron comprobar que el ion Cu(II) puede sustituir a los iones Co(II) o Zn(II), respectivamente, sufriendo distorsión Jahn-Teller a lo largo de las moléculas de agua en posiciones apicales del ion Cu(II), independientemente de la matriz del huésped. Esto genera una pérdida de simetría del doble puente de hidrógeno entre los centros metálicos, lo que provoca una disminución en la densidad de espín sobre los ligandos apicales del cobre. Todos estos resultados determinan el menor valor hallado para la constante de acoplamiento por intercambio entre Cu(II) y Co(II), respecto a la Co(II)-Co(II) en CoPic [4].

**Palabras Clave:** EPR, Mediciones Magnéticas, Interacciones de Intercambio.

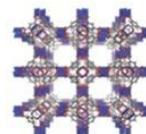
#### Referencias:

- [1] P. A. Frey, A. D. Hegeman. *Enzymatic Reaction Mechanisms*, Oxford University Press, ed., 670-677, 2007.
- [2] L. Bogani, A. Vindigni, R. Sessoli, D. Gatteschi. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 4750-4758.
- [3] R. Boča. *Structure & Bonding*, 2006, 117: 1-264.
- [4] A. L. Pérez, A. Kemmerer, M. A. Rey, S. D. Dalosto, C. A. Ramos, M. C. G. Passeggi, A. C. Rizzi, C. D. Brondino. *EJIC*, 2018, 4604-4613.

**Agradecimientos:** Trabajo subvencionado por Conicet, UNL, Agencia Nacional de Investigaciones.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Estudio de la estabilización química de nanopartículas de Albúmina inducida por radiación ionizante

Estefanía E. Achilli<sup>1</sup>, Manuel Crespo<sup>1</sup>, Alejo R. Gianotti<sup>2</sup>, Pamela Kikot<sup>1</sup>, Constanza Y. Flores<sup>1,3</sup> y Mariano Grasselli<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Materiales Biotecnológicos (UNQ-GBEyB, IMBICE), Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Laboratorio de Expresión y Plegado de Proteínas (UNQ-GBEyB, IMBICE), Buenos Aires, Argentina. <sup>3</sup>Instituto de Ciencias de la Salud (UNAJ), Buenos Aires, Argentina. [estefania.achilli@unq.edu.ar](mailto:estefania.achilli@unq.edu.ar).

Las nanopartículas en base a proteínas han sido intensamente estudiadas en los últimos años, sobre todo para aplicaciones en Nanomedicina. Existen diferentes vías de preparación aunque pocas hacen énfasis en la conservación de la estructura tridimensional de la unidad monomérica. En este sentido, reportamos un método de preparación de nanopartículas (NPs) de Albúmina (Alb) de dos pasos. En un primer lugar, se induce la agregación proteica por el agregado de una alta concentración de etanol a una solución de Alb, a una temperatura cercana a 0 °C. Este es un proceso reversible y sin desnaturalización proteica, donde la agregación es proporcional a la cantidad de solvente, lo que influirá en el tamaño final de las NPs generadas. Por último, se procede a la estabilización de la nanoestructura mediante la irradiación de la muestra etanólica con rayos gamma provenientes de una fuente de <sup>60</sup>Co, a una dosis de 10 kGy y en atmósfera libre de oxígeno.

En el presente trabajo, se realizó un estudio de los efectos de la radiación ionizante en soluciones de proteínas. Estos efectos son principalmente indirectos como consecuencia de los radicales generados por la radiólisis del solvente y la baja concentración de proteínas en la muestra. En el paso de estabilización de la nanoestructura, durante el proceso de irradiación, la alta concentración de etanol (> 30% v/v) en la muestra genera principalmente electrones solvatados y radicales  $\alpha$ -hidroxietilo por la radiólisis, lo que induce cambios químicos en la estructura proteica. La Alb tiene 35 cisteínas (Cys) en su cadena polipeptídica, 34 de las cuales están involucradas en puentes disulfuro (CyS-SCy). Los diecisiete CyS-SCy se convierten en el sumidero principal de electrones y equivalentes reductores. Por lo tanto, la CyS-SCy y no la Cys tienen un papel relevante en el proceso de reticulación en estas condiciones experimentales. Esta hipótesis se sustentó en los resultados experimentales obtenidos por electroforesis SDS-PAGE de Alb-NPs en condiciones reductoras y no reductoras, donde se observó la presencia de puentes disulfuro en la estabilización de la nanoestructura.

Además de los electrones solvatados, la radiólisis genera radicales  $\alpha$ -hidroxietilo. Estos radicales tienen una reactividad baja y selectiva. Con el objetivo de estudiar el efecto sobre las cadenas laterales de diferentes aminoácidos, se irradiaron soluciones de aminoácidos libres, en presencia de alta concentración de etanol y en atmósfera de nitrógeno u óxido de dinitrógeno. Las muestras irradiadas se estudiaron mediante espectros de UV-visible y de fluorescencia, además de HPLC-EIS-MS/MS. La alanina, tirosina y fenilalanina mostraron una reactividad muy baja, mientras que los aminoácidos que contienen cadenas laterales heterocíclicas, como la histidina y el triptófano, se modificaron en su totalidad mediante reacciones de adición de radicales, al ser irradiados bajo una atmósfera de nitrógeno molecular. En presencia del óxido de dinitrógeno, excelente secuestrador de los electrones solvatados, se encontraron cambios espectroscópicos en el Trp y His, indicando la presencia de uniones de aductos de  $\alpha$ -hidroxietilos. Sin embargo, no se pudo descartar completamente la formación de dímeros de Phe (di-Phe) para la unión de las moléculas de Alb en la estabilización de las NPs.

En resumen, del estudio de la radiólisis y los aminoácidos irradiados se propone que la recombinación de los radicales formados en los aminoácidos histidina y triptófano, además de los residuos CyS-SCy son los responsables de la estabilización de las Alb-NPs.

Las Alb-NPs obtenidas mediante este método fueron caracterizadas mediante Dispersión Dinámica de la luz, Dicroísmo Circular y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

**Palabras Clave:** Nanopartículas, Albúmina, entrecruzamiento radio-inducido.

**Agradecimientos:** S. Flor, M. Martinefski y S. Lucangioli (Dpto. de Tecnología Farmacéutica-FFyB, UBA).



# Caracterizar 2020 - Caracterización de Materiales

## 1er Encuentro Virtual

### 9 al 11 de Septiembre de 2020

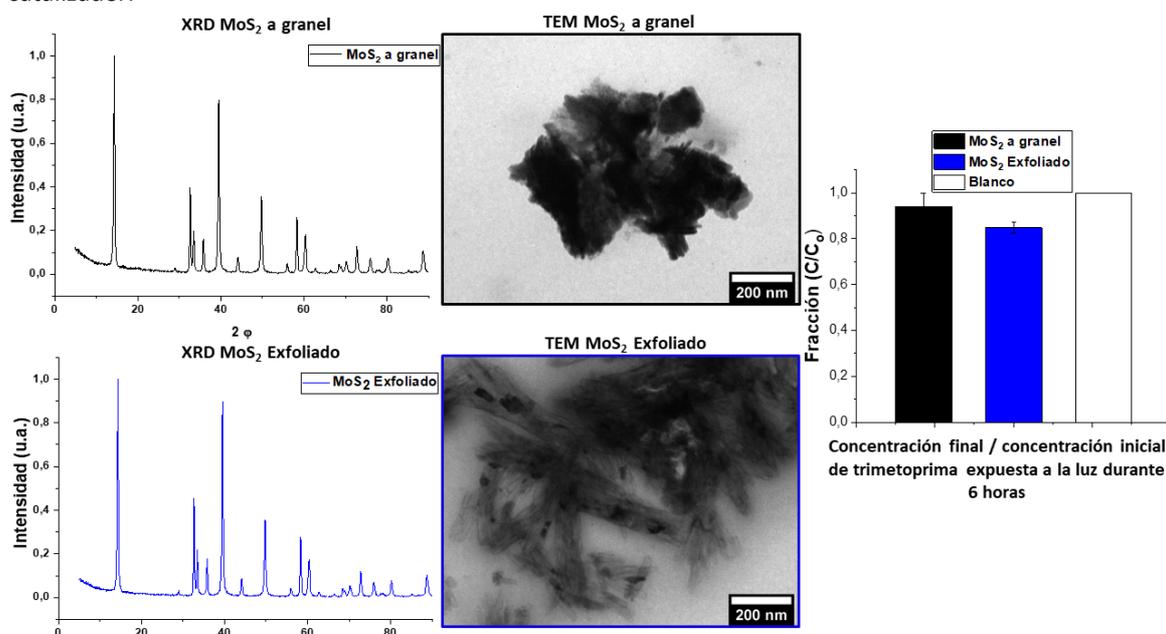


### Exfoliación del MoS<sub>2</sub> y su efecto sobre la actividad fotodegradadora de trimetoprima

Jonas J. Pérez Bravo<sup>1,2</sup>, Gabriel I. Tovar<sup>1</sup>, Nora J. François<sup>2</sup> y Guillermo J. Copello<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Departamento de Química Analítica y Físicoquímica. Instituto de Química y Metabolismo del Fármaco (IQUIMEFA-UBA-CONICET), Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles (ITPN-UBA-CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. jj.perez@coniet.gov.ar

El disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>) es un semiconductor laminar económico que ha atraído mucha atención en el campo de la fotocatalisis debido a su excelente propiedad para la utilización de la luz solar para la mineralización de contaminantes orgánicos. Si bien el MoS<sub>2</sub> a granel posee actividad fotocatalítica, cuando su tamaño se disminuye a escala nanométrica (exfoliando sus capas a nanolaminas), la actividad fotocatalítica mejora. En la actualidad se han reportado diferentes formas de exfoliar el MoS<sub>2</sub>, pero la mayoría involucra solventes tóxicos o compuestos órgano-metálicos costosos. En esta investigación se analizó la exfoliación del MoS<sub>2</sub> usando un método sonoquímico empleando etanol como solvente. El semiconductor a granel y el exfoliado se caracterizaron empleando Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía electrónica de Transmisión (TEM). La evaluación de la capacidad fotocatalítica se realizó empleando como contaminante modelo la trimetoprima (antibiótico catalogado como contaminante emergente). En la Figura 1 se muestran los difractogramas del MoS<sub>2</sub> a granel y el exfoliado. El cambio en la intensidad del pico a 40° indicaría que el proceso de exfoliación conduce a un aumento en el espaciado entre las capas del MoS<sub>2</sub> producto del proceso de exfoliación. Este resultado se encuentra en línea con los resultados de las mediciones de TEM (Figura 1) donde se observó una separación en la estructura y morfología de las nanofojas MoS<sub>2</sub>, se observó que el material a granel se encontraba más empacado en comparación con el MoS<sub>2</sub> exfoliado. También se realizaron ensayos para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales (Figura 1), se observó que el MoS<sub>2</sub> exfoliado presentó un mejor desempeño en la actividad fotodegradadora. En vista de todos los resultados, se concluye que la exfoliación conduce a la deslaminación del MoS<sub>2</sub> a granel y lo que en consecuencia mejora la actividad fotodegradadora del catalizador.

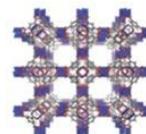


**Figura 1.** Caracterización mediante diferentes técnicas y actividad fotocatalítica de los materiales analizados.

**Palabras Clave:** Sulfuro de Molibdeno, exfoliación, TEM, SEM, fotodegradación.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Síntesis y caracterización de hidrogeles compuestos basados en polietilenimina y arcillas

Luis M. Araque<sup>1</sup>, Claudio J. Pérez<sup>2</sup>, Guillermo J. Copello<sup>3</sup> y Juan M. Lázaro Martínez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires (UBA), IQUIMEFA (UBA-CONICET), Junín 956, Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Grupo de Ciencia e Ingeniería de Polímeros, INTEMA-CONICET, Mar del Plata, Argentina. <sup>3</sup>Catedra de Química Analítica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires (UBA), IQUIMEFA (UBA-CONICET). [Luisaraque1988@gmail.com](mailto:Luisaraque1988@gmail.com)

El crecimiento poblacional, junto a la industrialización y urbanización que conlleva, ha traído consigo varios impactos ambientales, siendo el agua uno de los recursos más afectados. Diariamente, por medio de actividades industriales, agrícolas, mineras y domésticas los humanos producen y descartan sustancias en las aguas residuales que son contaminantes. Lo que causa preocupación a nivel global, ya que se ha reducido la disponibilidad y se ha perdido la calidad de aguas superficiales y subterráneas aptas para consumo.<sup>1</sup> La adsorción empleando hidrogeles, es uno de los métodos más efectivos para el tratamiento de aguas residuales debido a su bajo costo y facilidad de empleo. Los hidrogeles son definidos como redes tridimensionales de polímeros hidrofílicos entrecruzados por medio de enlaces químicos o físicos, que pueden absorber grandes cantidades de agua y permiten la difusión de solutos hacia el interior de la red debido a su estructura porosa.

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de dos hidrogeles inteligentes a partir de polímeros lineales de polietilenimina bajo la forma de clorhidrato (L-PEI.HCl) (sintetizados siguiendo un método propuesto anteriormente en nuestro laboratorio)<sup>2</sup> y diferentes cantidades del agente entrecruzante etilenglicol diglicidil éter (EGDE), denominándose como P1,5E (menor cantidad de EGDE) y P2E (mayor cantidad de EGDE). Los materiales cuentan con la ventaja de ser preparados por medio de un proceso sintético simple y rápido, ya que solo se emplearon el polímero, el agente entrecruzante, y una mezcla de agua y acetonitrilo como solventes para preparar soluciones homogéneas que reaccionan en el período de 1 hora. A continuación, se caracterizó su estructura, por medio de las espectroscopias ATR-FTIR y RMN en estado gel (HRMAS RMN), su capacidad de hinchamiento, sus propiedades térmicas y reológicas. Ambos hidrogeles presentaron respuesta a cambio de pH y similares características espectrocópicas a excepción del hinchamiento y de las propiedades reológicas, presentado el hidrogel P1,5E un hinchamiento mayor, pero una menor resistencia a la deformación.

Con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de los nuevos hidrogeles, se recurrió al empleo de una arcilla natural para ser empleada como refuerzo de los hidrogeles, para así aumentar las interacciones entre el refuerzo y las cadenas poliméricas que conforman la red tridimensional.<sup>3</sup> En este sentido, se logró optimizar la síntesis de hidrogeles compuestos usando como matriz el hidrogel P1,5E en presencia de un 2,5 y 5 % en peso de una arcilla natural de la provincia de Río Negro (montmorillonita sódica) como refuerzo. Los hidrogeles compuestos resultantes fueron caracterizados empleando técnicas de RMN en estado gel (HRMAS RMN) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y se observó que el refuerzo empleado no modificó la estructura química del hidrogel. Además, por medio de análisis reológico se encontró que los módulos de almacenamiento y pérdida, como la viscosidad compleja de los hidrogeles aumentaron al incorporar el refuerzo durante el proceso sintético.

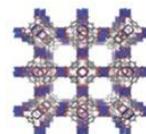
**Palabras Clave:** aguas residuales, hidrogeles, caracterización, montmorillonitas, XPS, RMN en geles

#### Referencias:

1 - C. Peña-Guzmán, S. Ulloa-Sánchez, K. Mora, R. Helena-Bustos, E. Lopez-Barrera, J. Alvarez and M. Rodriguez-Pinzón, *J. Environ. Manage.*, 2019, 237, 408–423. 2 - J. M. Lázaro-Martínez, E. Rodríguez-Castellón, D. Vega, G. A. Monti and A. K. Chattah, *Macromolecules*, 2015, 48, 1115–1125. 3 - A. Sugawara, T. A. Asoh, Y. Takashima, A. Harada and H. Uyama, *Polym. Degrad. Stab.*, 2020, 177, 109157.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Evaluación de la hemocompatibilidad de membranas de policarbonato uretano modificadas con lisina

Alfonso Pepe,<sup>1,\*</sup> María G. Guevara,<sup>2</sup> Gustavo A. Abraham,<sup>1</sup> Pablo C. Caracciolo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> División Polímeros Biomédicos, INTEMA, UNMDP-CONICET, Mar del Plata, Argentina. <sup>2</sup> Instituto de Investigaciones Biológicas, UNMDP-CONICET, Mar del Plata, Argentina. \* E-mail: [pepealfonso22@gmail.com](mailto:pepealfonso22@gmail.com)

#### Introducción.

Las enfermedades cardiovasculares constituyen la principal causa de muerte en el mundo. Actualmente se utilizan distintos dispositivos biomédicos artificiales en el tratamiento de estas afecciones<sup>1</sup>. Los poliuretanos se encuentran entre los materiales poliméricos más versátiles para su aplicación en dispositivos biomédicos<sup>2</sup>. Matrices con lisina inmovilizada en superficie pueden unir selectivamente plasminógeno del plasma que luego puede ser activado para disolver los coágulos sanguíneos<sup>3</sup>. Con el objetivo de incrementar la hemocompatibilidad de estos dispositivos se obtuvieron previamente matrices electrohiladas de un policarbonato uretano de grado médico (Carbothane®). Las membranas se funcionalizaron con lisina según una adaptación de Caracciolo et al<sup>4</sup> (artículo en redacción). En el presente trabajo se presenta la caracterización de las mismas.

#### Materiales y métodos.

La topología de las superficies obtenidas se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se midió el ángulo de contacto en un goniómetro ramé-hart empleando 5  $\mu$ L de agua. El contenido de lisina se determinó hidrolizando el 4-nitrobenzaldehído previamente unido a los grupos  $\epsilon$ -NH<sub>2</sub>, y determinando la absorbancia de las soluciones por espectrofotometría UV-VIS a 263 nm. Se evaluó la adsorción de proteínas empleando un pool de plasmas normales (PNP) y una solución de seroalbúmina bovina. Se estudió la actividad fibrinolítica midiendo la absorbancia a 405 nm cada 1 minuto durante 40 minutos<sup>3</sup>. Se evaluó la actividad hemolítica incubando las distintas muestras con una dilución de sangre entera durante 1 h a 37°. Luego se analizó el contenido de hemoglobina del sobrenadante.

#### Resultados.

El ángulo de contacto se redujo drásticamente después de la modificación y la posterior desprotección de grupos Fmoc (PU: 117 °  $\pm$  1 °; PU-Lis-Fmoc: 80 °  $\pm$  5 °; PU-Lis: 52 °  $\pm$  7 °). La densidad de lisina de las membranas PCU-Lis fue de 1,4  $\mu$ mol g<sup>-1</sup> (50 ng cm<sup>-2</sup> aproximadamente). La adsorción de seroalbúmina bovina se redujo en un 65% y la adsorción de proteínas de PNP se redujo en un 70% en relación con las membranas sin modificar (PCU). Las membranas modificadas con lisina mostraron actividad fibrinolítica disolviendo la totalidad del coágulo. Este efecto no se observó en las membranas sin modificar. Ninguna de las membranas estudiadas presentó actividad hemolítica.

#### Conclusiones.

La gran relación área-volumen de estas membranas electrohiladas permitió obtener una alta densidad superficial de lisina unida covalentemente. La modificación no afectó la estructura fibrosa de las membranas. Las membranas modificadas fueron capaces de disolver coágulos *in vitro*, mientras que redujeron significativamente la adsorción de proteínas. Además, la modificación no aumentó la actividad hemolítica de las membranas. Estas características son deseables en materiales usados en el recubrimiento de dispositivos biomédicos.

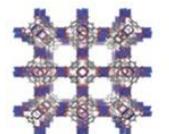
**Palabras Clave:** hemocompatibilidad, policarbonato uretano, actividad fibrinolítica

#### Referencias:

- 1- Fischer M, Maitz MF, Werner C. *Coatings for Biomaterials to Improve Hemocompatibility*. Elsevier Ltd.; 2017.
- 2- Zdrachala RJ, Zdrachala IJ. *J Biomater Appl*. 1999;14(1):67-90.
- 3- Li D, Chen H, Glenn McClung W, Brash JL. *Acta Biomater*. 2009;5(6):1864-1871.
- 4- Caracciolo PC, Rial-Hermida MI, Montini-Ballarín F, Abraham GA, Concheiro A, Alvarez-Lorenzo C. *Mater Sci Eng C*. 2017;75:1115-1127.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización térmica y espectroscópica de hemicelulosas modificadas *vía* reacciones “click”

C.A, Rodríguez-Ramírez<sup>1,2</sup>, Mirta L. Fascio<sup>1,2</sup>, Norma B. D’Accorso<sup>1,2</sup>, Nancy Lis García<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>CONICET-Universidad de Buenos Aires. Centro de Investigaciones en hidratos de Carbono (CIHIDECAR), Buenos Aires, Argentina. [nancylis@qo.fcen.uba.ar](mailto:nancylis@qo.fcen.uba.ar)

La obtención de nuevos materiales de manera sostenible es cada vez más importante. Una fuente potencial de nuevos materiales sostenibles son los residuos provenientes de la biomasa lignocelulósica generados como desechos de la agricultura. Un componente importante en los residuos de biomasa lignocelulósica, la hemicelulosa, ofrece potenciales aplicaciones en la generación de materiales de embalaje, suministro de medicamentos y aplicaciones biomédicas. Sin embargo, la hemicelulosa es frágil e hidrófila, lo que limita sus aplicaciones prácticas por lo que se han realizado diferentes modificaciones químicas que permitan su uso a nivel industrial [1,2].

En este trabajo se presentará la caracterización espectroscópica (FT-IR y RMN <sup>1</sup>H) y térmica (análisis termogravimétrico (TGA)) de hemicelulosas (HC) extraídas de la caña Tacuara (*Guada Angustifolia Kunth*), así como sus modificaciones *vía* “*reacción click*” tanto del producto final como del intermediario de reacción. La modificación química consistió en una previa incorporación de grupos azido a la hemicelulosa y posterior reacción de cicloadición con alquinos tanto alifáticos como aromáticos. Por espectroscopía IR se pudo evidenciar la reacción, por la aparición de una señal a 2100 cm<sup>-1</sup> asignada al grupo azido, que desaparece luego de producida la reacción de acoplamiento, asimismo se observa la aparición de bandas características dependiendo del sustituyente presente. Respecto de los espectros de RMN <sup>1</sup>H se observaron señales diagnósticas características del triazol formado a 8,27 ppm y de los grupos incorporados luego de la “*reacción click*” a 1,17 ppm (grupo alifático) respectivamente a 7,69 ppm y 7,34 ppm (grupo aromático), dependiendo del sustituyente. El análisis termogravimétrico (TGA) no mostró diferencias significativas durante la primera etapa, atribuida a la pérdida de agua, aunque sí se evidenció una diferencia marcada de la temperatura de descomposición luego de los 300°C, en el caso de los derivados heterocíclicos.

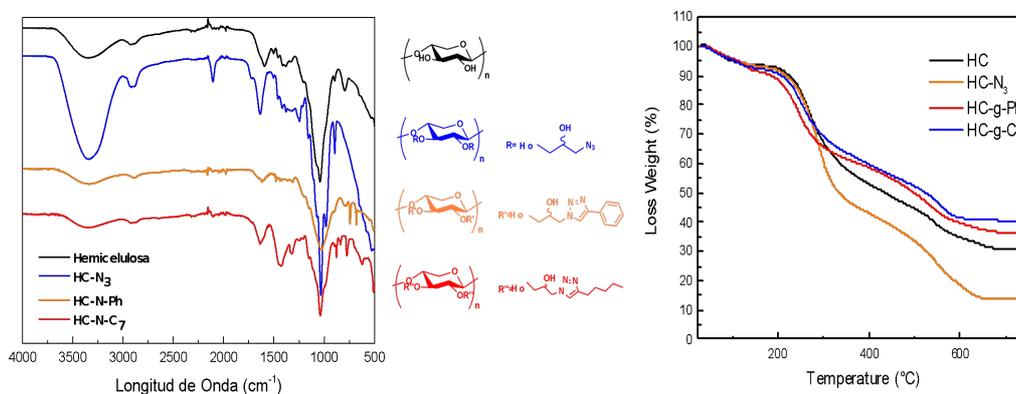


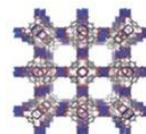
Figura 1. Caracterización de hemicelulosas y hemicelulosas modificadas.

**Palabras Clave:** Hemicelulosas, caña Tacuara, caracterización estructural, reacción click.

**Referencias y agradecimientos:** [1] Peng P, She D. Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: A review. *Carbohydr Polym* 2014;112:701–20. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.068>. [2] Wang K li, Wang B, Hu R, Zhao X, Li H, Zhou G, et al. Characterization of hemicelluloses in *Phyllostachys edulis* (moso bamboo) culm during xylogenesis. *Carbohydr Polym* 2019;221:127–36. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.088>.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización del envejecimiento de dendrímeros poliamidoamina mediante técnicas fotónicas

David E. Ybarra<sup>1\*</sup>, Daniela E. Igartúa<sup>1,2</sup>, Darío M. Cabezas<sup>2</sup>, Silvia del V. Alonso<sup>1</sup>, Fernando C. Alvira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Quilmes, Departamento de Ciencia y Tecnología, Laboratorio de Bio-Nanotecnología, Bernal, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Quilmes, Departamento de Ciencia y Tecnología, Laboratorio de Investigación en Funcionalidad y Tecnología de los Alimentos, Bernal, Bs As, Argentina.

\*[david.e.ybarra@gmail.com](mailto:david.e.ybarra@gmail.com)

El objetivo de este trabajo es caracterizar el proceso de envejecimiento de los dendrímeros (D) poliamidoamina (PAMAM). Los D PAMAM son macromoléculas en cascada sintetizadas químicamente. En este trabajo empleamos D de generación 4,0 (DG4,0) y 4,5 (DG4,5). DG4,0 y DG4,5 presentan cadenas nitrocarbonadas que forman un interior hidrofóbico con grupos amidas y aminas terciarias, en cuyos extremos se encuentran sus grupos terminales, siendo 64 aminas primarias para los DG4,0 y 128 ácidos carboxílicos terminales para los DG4,5 [1]. Por un lado, se sabe que estos D presentan fluorescencia intrínseca no tradicional (*NTIF*, por sus siglas en inglés), que no depende de la presencia de fluoróforos tradicionales, sino del ordenamiento de grupos químicos específicos en una estructura supramolecular [2]. Por otro lado, se determinó que estos D presentan características que depende del tiempo de envejecimiento o *aging* [3], es decir, de cuánto tiempo transcurrió desde su preparación. El cambio en las características de los dendrímeros podría estar mediado por la interacción con el oxígeno o por las condiciones fisicoquímicas del medio. Sin embargo, dicho proceso fue escasamente caracterizado por la comunidad científica hasta ahora. En este trabajo, aprovechamos la *NTIF* para estudiar el proceso de *aging* en distintas condiciones de almacenamiento. Resulta interesante la caracterización en función del tiempo de almacenamiento de los D, dado que estos nanomateriales poseen diversas aplicaciones en el campo de la biomedicina como nanodrogas *per se*, nanovehículos de principios activos, *delivery* de ácidos nucleicos, entre otros [1].

En este trabajo, DG4,0 y DG4,5 fueron resuspendidos en tres condiciones fisicoquímicas (a pH ácido, neutro y básico), y cada uno de ellos mantenidos sin y con agitación durante 16 días. Para cumplir con el objetivo propuesto empleamos espectroscopias UV-Visible y de emisión de fluorescencia, y medidas del diámetro hidrodinámico por *Dynamic Light Scattering*. Las espectroscopias UV-Vis no evidenciaron cambios químicos en función del pH. Por su parte, las emisiones de fluorescencia relativizadas al tiempo cero aumentaron, en los días posteriores, y no se observaron diferencias entre ambas condiciones de almacenamiento. Interesantemente, las medidas del diámetro hidrodinámico permitieron encontrar estados libres para los DG4,0, mientras que, para los DG4,5 se hallaron agregados que se desarmaron tras 24 h de agitación. Los resultados obtenidos sugieren que los patrones de fluorescencia obtenidos a lo largo del proceso de envejecimiento no dependerían del estado de agregación ni de la presencia de oxígeno. De todos modos, los cambios en los espectros de absorción y fluorescencia podrían estar relacionados con la conformación que adquieren estas nanopartículas debido al entorno fisicoquímico en que se encuentran. Es así como los DG4,0 presentan conformaciones más extendidas a pH ácido, y compactas a pH básico; mientras que los DG4,5 se encontrarían en conformaciones abiertas a pH tanto ácido como básico, pero una estructura más compacta a pH fisiológico.

En conclusión, hemos estudiado el envejecimiento de los D PAMAM utilizando técnicas espectroscópicas a lo largo del tiempo y hemos puesto en evidencia, de una manera diferente a los documentos ya publicados, el papel del oxígeno en la emisión de fluorescencia. Finalmente, nuestro trabajo resalta de importancia de agitar las suspensiones de dendrímeros previo a su utilización en aplicaciones biomédicas.

**Palabras Clave:** Dendrímeros PAMAM, envejecimiento, caracterización fisicoquímica, técnicas fotónicas.

#### Referencias y agradecimientos:

[1] R. Eshand, et al (2001). *Drug Discov Today*;6(8):427-436. doi: [https://doi.org/10.1016/s1359-6446\(01\)01757-3](https://doi.org/10.1016/s1359-6446(01)01757-3)

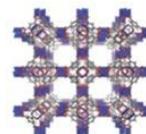
[2] D.A. Tomalia, et al (2019). *Prog. Polym. Sci.* 90 35–117. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.004>

[3] D. Wang, et al (2007). *J. Colloid Interface Sci.* 306 (2007) 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.025>

Agradecemos al Laboratorio de Investigación en Funcionalidad y Tecnología de los Alimentos y al Laboratorio de Expresión y Plegado de Proteínas, por permitirnos utilizar sus equipos con los cuales realizamos estos experimentos.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



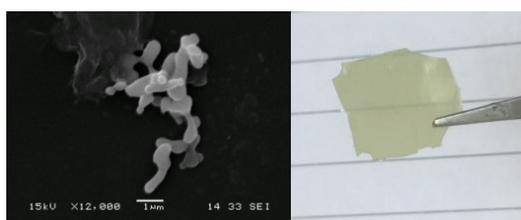
### Caracterización de las propiedades termocrómicas de nanopartículas de VO<sub>2</sub> embebidas en una matriz polimérica

Julieta Puig<sup>1</sup>, Rodrigo Parra<sup>2</sup> y Cristina E. Hoppe<sup>1</sup>

<sup>1</sup>División Polímeros Nanoestructurados/INTEMA, CONICET-UNMDP, Mar del Plata, Argentina <sup>2</sup>División Cerámicos/INTEMA, CONICET-UNMDP, Mar del Plata, Argentina. [julietapuig@fi.mdp.edu.ar](mailto:julietapuig@fi.mdp.edu.ar)

EL dióxido de vanadio (VO<sub>2</sub>) presenta varios polimorfos (A, B, M, R) entre los que se destaca el VO<sub>2</sub> (M) debido a que sufre una transición de fase reversible alrededor de 68°C (T<sub>c</sub>).<sup>1</sup> Esta transformación estructural puede producir cambios drásticos en las propiedades físicas, en las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas, que hacen que el VO<sub>2</sub> sea un candidato potencial para recubrimientos termocrómicos en ventanas inteligentes, materiales textiles inteligentes, moduladoras de luz, dispositivos de almacenamiento óptico, interruptores, sensores, sistemas de camuflaje, entre otros.<sup>2-4</sup> Algunas desventajas que presenta este material son: a) la T<sub>c</sub> es una temperatura alta para ciertas aplicaciones, b) las películas continuas de VO<sub>2</sub> poseen una coloración amarilla-marrón que disminuye la transmitancia c) el VO<sub>2</sub> de una película en condiciones ambientales se oxida gradualmente a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y d) presenta problemas con el escalado industrial.<sup>5</sup> En la literatura, ya se han propuesto algunas posibles soluciones a cada una de estas desventajas.<sup>6</sup> Cálculos teóricos han demostrado que la incorporación de nanopartículas (NPs) termocrómicas de VO<sub>2</sub> a una matriz dieléctrica permite generar recubrimientos de mayor transmitancia en el rango visible que los obtenidos a partir de VO<sub>2</sub> masivo.<sup>7</sup> El desafío de incorporar las nanopartículas en una matriz polimérica aún no ha sido resuelto, lo que se evidencia en las escasas publicaciones sobre el tema.<sup>8,9</sup> La matriz seleccionada debe ser transparente, minimizar la aglomeración de las partículas y evitar su oxidación.

En este trabajo, se mostrarán los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de partículas de VO<sub>2</sub> (M) obtenidas en condiciones hidrotérmicas a partir de metavanadato de amonio y ácido oxálico como agente reductor y su posterior incorporación en una matriz polimérica (figura 1). En resumen, las partículas fueron incorporadas exitosamente en una matriz fotopolimerizable con luz visible (polietilenglicoldimetacrilato) en la cual se incorporó polietilenglicol (PEG) de bajo peso molecular como estabilizador y dispersante de las mismas, permitiendo la formación de una película con propiedades termocrómicas prometedoras.



**Figura 1.** Imagen SEM de las partículas de VO<sub>2</sub> (M) (izquierda) incorporadas en la película polimérica (derecha).

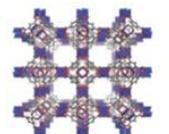
**Palabras Clave:** dióxido de vanadio – termocrómico – películas poliméricas - NIR - transmitancia

#### Referencias

- 1 F. Xu, X. Cao, H. Luo and P. Jin, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 1903–1919.
- 2 R. Shi, N. Shen, J. Wang, W. Wang, A. Amini, N. Wang and C. Cheng, *Applied Physics Reviews*, 2019, **6**, 011312.
- 3 L. Peng, B. Su, A. Yu and X. Jiang, *Cellulose*, 2019, **26**, 6415–6448.
- 4 W. Zeng, N. Chen and W. Xie, *CrystEngComm*, 2020, **22**, 851–869.
- 5 Y. Cui, Y. Ke, C. Liu, Z. Chen, N. Wang, L. Zhang, Y. Zhou, S. Wang, Y. Gao and Y. Long, *Joule*, 2018, **2**, 1707–1746.
- 6 T.-C. Chang, X. Cao, S.-H. Bao, S.-D. Ji, H.-J. Luo and P. Jin, *Adv. Manuf.*, 2018, **6**, 1–19.
- 7 S.-Y. Li, G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**, 063525.
- 8 J. Faucheu, E. Bourgeat-Lami and V. Prevot, *Advanced Engineering Materials*, 2019, **21**, 1800438.
- 9 Y. V. Petukhova, A. A. Kudina, N. P. Bobrysheva, O. V. Levin, M. G. Osmolowsky and O. M. Osmolovskaya, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, **235**, 121752.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización por Espectroscopía de Impedancia de Cerámicos Piezoeléctricos $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ libres de plomo

Mauro Difeo, M. Castro, Leandro Ramajo

Instituto de investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Av. Colón 10850, Mar del Plata B7606WV, Argentina.  
[maurodifeo@fi.mdp.edu.ar](mailto:maurodifeo@fi.mdp.edu.ar)

Los materiales electrocerámicos han revolucionado la industria moderna y constituyen un complemento fundamental para todas las industrias [1]. Estos materiales pueden ser usados como elementos pasivos o activos, y dependiendo de cada función, su desarrollo requiere comprender a nivel atómico la relación entre la estructura y microestructura con las propiedades. Una técnica fundamental para dicho fin es la espectroscopía de impedancia (EI), que permite determinar los valores de impedancia del material en un amplio rango de frecuencias. Mediante esta técnica es posible observar los movimientos de las cargas retenidas y correlacionarlos con diferentes fenómenos (relajaciones dipolares, electrónicas, de carga espacial) [2-3].

En este trabajo, se empleó la técnica de EI para determinar los valores de permitividad real e imaginaria de un cerámico  $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$  libre de plomo (BNT-6BT,  $x=0,06$ ), en un amplio rango de frecuencias (1 a 100 KHz) y temperaturas (25 a 500°C). El material cerámico fue obtenido por reacción en estado sólido, conformado, en forma de pastillas (espesor 1mm y  $\varphi$  8 mm), y, finalmente, sinterizado a 1150°C. Se pintaron electrodos sobre las caras plano-paralelas de cada pastilla, con una pintura de plata-paladio, para realizar las mediciones dieléctricas. Se utilizó un analizador de impedancia Hewlett-Packard, HP4284A y un horno indef con un controlador novus.

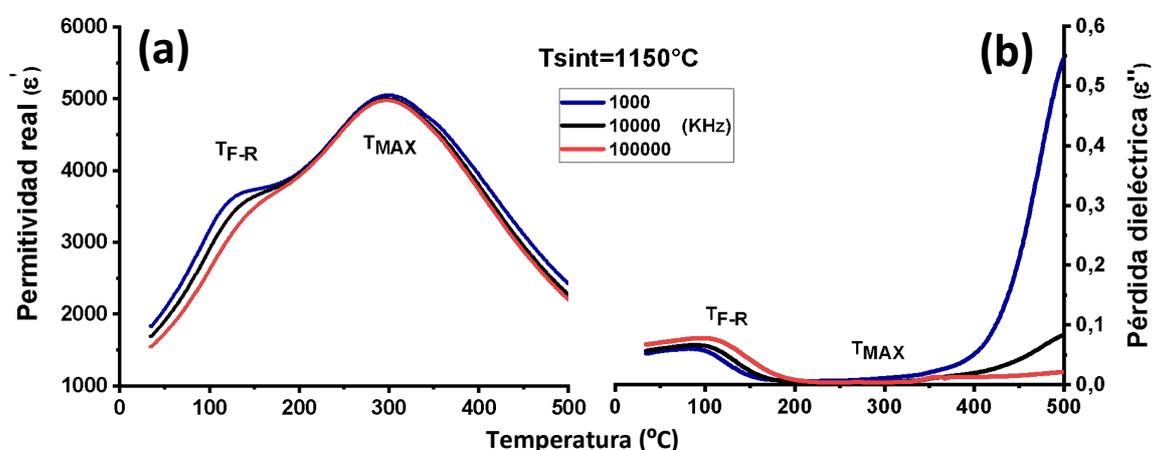


Figura 1. Permitividad real y pérdidas dieléctricas de BNT-6BT en función de la temperatura.

En la Figura 1 se observan las curvas de permitividad real y las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura para la muestra bajo estudio. Se aprecia que el material exhibe altos valores de permitividad real en el rango de temperatura analizado (Figura 1a), observándose una temperatura de transición ferroeléctrico-relaxor ( $T_{\text{F-R}}$ ) a 140°C, con la característica dispersión con la frecuencia. También se observó una temperatura máxima ( $T_{\text{MAX}}$ ) a 300°C, correspondiente a la transición al estado paraeléctrico. Además, en la Figura 1b se puede ver que la pérdida dieléctrica en la muestra es baja y aumenta cuando alcanza la  $T_{\text{MAX}}$ . Los valores reales de permitividad y pérdidas dieléctricas a 25°C fueron 1831 y 0,0525, respectivamente.

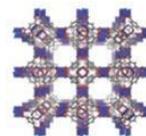
**Palabras Clave:** Piezoeléctricos libres de plomo, EI, transición ferroeléctrico-relaxor.

#### Referencias:

- [1] A. J. Moulson, *Electroceramics*, Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [2] N. Setter, R. Waser, *Acta Materialia* 48(2000) 151-178
- [3] L. Ramajo, M. Reboredo, M. Castro, *Composites Part A: Applied science and manufacturing* 36 (2005), 1267-1274.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Síntesis y caracterización de films nanoestructurados para el incremento de la eficiencia en dispositivos fotovoltaicos.

Joaquín Silveira, Helen Goitia, Félix G. Requejo

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP-CONICET), La Plata, Buenos Aires, Argentina.  
[silveira@inifta.unlp.edu.ar](mailto:silveira@inifta.unlp.edu.ar)

Las celdas solares basadas en silicio representan el 92% de las celdas que se comercializan hoy en día [1], sin embargo, los costos de fabricación frente a la energía que producen, son relativamente altos. En contraposición, los dispositivos fotovoltaicos de 3<sup>ra</sup> generación, desarrollados a partir de nanomateriales, poseen una elevada eficiencia, pero aún con altos costos debido al material empleado para sus electrodos [2]. Tradicionalmente, los electrodos de este tipo de las celdas fotovoltaicas estaban basados en el uso de óxidos de indio y estaño (ITO), los cuales presentan limitaciones como: escasas fuentes de indio, inestabilidad química y fragilidad mecánica. Estas falencias han llevado a la búsqueda de nuevos materiales para ser usados como electrodos, entre los cuales se destacan los basados en grafeno, como el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO), los cuales cuentan con grandes ventajas como la alta movilidad electrónica, la posibilidad de variar su *band gap* y su bajo costo de fabricación [3].

Otra alternativa es el uso de dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como electrodo, el cual ha sido ampliamente utilizado para este tipo de celdas debido a su baja toxicidad y bajo costo. Sin embargo, su *band gap* de 3,2 eV, resulta en que el material absorba en la región del UV, la que sólo representa un 4% de la radiación del espectro solar, lo que se traduce en una pobre eficiencia en la conversión [4]. Este problema podría ser subsanado si se pudiera controlar la energía de *band gap* del semiconductor. En este sentido, se ha demostrado como la inclusión de aglomerados de pocos átomos metálicos (AQC's) en el semiconductor, puede lograr un control en las propiedades ópticas de los soportes. Recientemente, se ha mostrado como la deposición de AQC's de 5 átomos de Cu ( $\text{Cu}_5$ ) sobre  $\text{TiO}_2$  mejora la absorción en el UV y la extiende al visible [5].

En este trabajo se mostrarán los primeros resultados obtenidos en la fabricación de celdas fotovoltaicas con distintos tipos de electrodos a partir de la deposición de AQC's de  $\text{Cu}_5$  sobre soportes de GO/ITO y soportes de  $\text{TiO}_2$ , junto con las medidas de la fotorespuesta de los sistemas. En todos los casos se pudo observar un incremento de la fotocorriente obtenida de entre 2 y 8 veces cuando a los electrodos se le incorporaron los AQC's.

**Palabras Clave:** fotovoltaicos-clusters-Titanio-grafeno

[1] Ramanujam et al. *Progress in Materials Science* (2016): 294-404.

[2] Yu, Rui, et al. *Nano energy* 1.1 (2012): 57-72.

[3] Dou, Wei-Dong, et al. *The Journal of Chemical Physics* 143.13 (2015): 134706.

[4] Frank, Arthur J., et al. *Coordination Chemistry Reviews* 248.13-14 (2004): 1165-1179.

[5] Lara Castells, María Pilar, et al. *Journal of Materials Chemistry A* (2019).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

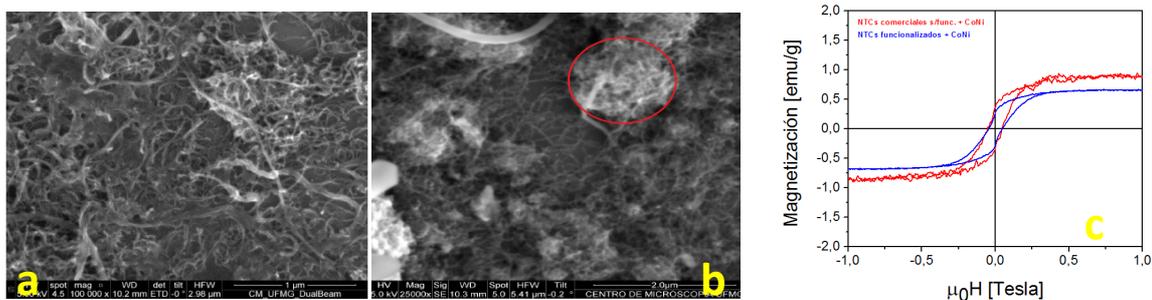


### Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono decorados con nanoestructuras magnéticas

Julieta M. Carballo<sup>1</sup>, Noelia Bajales Luna<sup>2</sup>, Marcos D. V. Felisberto<sup>3</sup> y Mariano M. Bruno<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Instituto de investigación en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA), CONICET-UNRC. <sup>2</sup>Instituto de Física Enrique Gaviola de Córdoba, CONICET-UNC. <sup>3</sup>Centro de Tecnología en Nanomateriales y Grafeno (CTNano-UFGM), Belo Horizonte, BR. <sup>4</sup>Instituto de investigación en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA), CONICET-UNRC (mbruno@exa.unrc.edu.ar).

Los materiales híbridos magnéticos resultantes del ensamble entre elementos carbonáceos con nanoestructuras magnéticas exhiben novedosas propiedades multiplexadas con las inherentes de cada componente individual. Tales propiedades son de interés en diversas aplicaciones tecnológicas. Por ello, la caracterización de sus propiedades es importante para determinar sus potenciales funcionalidades. En este trabajo se presentan resultados de multi-caracterización realizada a nanotubos de carbono (NTCs), tanto comerciales como funcionalizados en laboratorios propios, los cuales fueron decorados con nanoestructuras (NEs) magnéticas de NiFe y CoNi [1]. En primer lugar, se llevó a cabo un estudio morfológico, estructural y magnético de los NTCs empleados, por medio de SEM, TEM, DRX y VSM, respectivamente. Luego, se realizó una caracterización integral análoga a los sistemas híbridos ensamblados (NTCs-NEs magnéticas). Los resultados de SEM y TEM evidenciaron una adecuada adherencia de las estructuras magnéticas en ambos tipos de NTCs, organizadas en aglomerados laminares de tamaños micrométricos. La caracterización por DRX, por su parte, permitió identificar las estructuras cristalinas asignadas a NTC, Ni, Fe y Co, incluyendo algunos de sus óxidos. Asimismo, las curvas de histéresis medidas demuestran un comportamiento ferrimagnético en el material híbrido, atribuible a la formación de magnetita. Se observó que las propiedades magnéticas estudiadas en los diferentes sistemas varían dependiendo de las NEs depositadas, del tamaño de dominio magnético que éstas exhiban en el híbrido y de la estructura inicial de los NTCs utilizados. Estos resultados, pueden interpretarse en función de la importante dependencia de la coercitividad con el tamaño de dominio magnético, geometría de NEs y la contribución de las partículas catalizadoras ocluidas en los NTCs utilizados luego de un cuidadoso proceso de limpieza.



**Figura 1.** Micrografía SEM de a) NTCs funcionalizados decorados con  $\text{Co}_{47}\text{Ni}_{53}$  (CTNano-UFGM) b) NTCs comerciales decorados con  $\text{Co}_{47}\text{Ni}_{53}$  (CTNano-UFGM) c) Curvas de histéresis correspondientes a NTC comerciales y funcionalizados decorados con  $\text{Co}_{47}\text{Ni}_{53}$ .

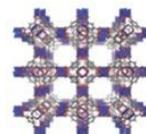
**Palabras Clave:** Nanotubos de carbono, nanoestructuras magnéticas, sistemas híbridos magnéticos.

**Referencias y agradecimientos:** [1] Carballo, Julieta M. (2019). *Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono decorados con nanoestructuras magnéticas* (Tesis de grado). Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto.

JMC agradece al Centro de Tecnologías en Nanomateriales y Grafeno (CTNano-UFGM) de la ciudad de Belo Horizonte-Brasil por permitirle trabajar en sus instalaciones y tener acceso a sus equipamientos. Los autores agradecen al Laboratorio de Análisis de Materiales por espectrometría de Rayos X (LAMARX-CBA) por el acceso al Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y el Difractómetro de Rayos X. Además, agradecen al Centro de Microscopía da UFGM, ubicado en la Universidade Federal de Minas Gerais, por facilitar la adquisición de imágenes mediante un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM/STEM).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de películas 2D mediante espectroscopía de átomos emitidos usando técnicas de tiempo de vuelo (TOF-DRS): complemento a técnicas estándar de física de superficies

E. D. Cantero<sup>1</sup>, E. A. Martínez<sup>1,2</sup>, L. N. Serkovic Loli<sup>1</sup>, J. D. Fuhr<sup>1,3</sup>, E. A. Sánchez<sup>1</sup>, O. Grizzi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>División Física de Superficies, Centro Atómico Bariloche, Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN-CNEA-CONICET), S.C. de Bariloche, Argentina. <sup>2</sup>Departamento de Física de Materiales, Universidad Complutense, Madrid, España. <sup>3</sup>Instituto de Física del Sur (IFISUR-CCT CONICET), Bahía Blanca, Argentina. [canteroe@cab.cnea.gov.ar](mailto:canteroe@cab.cnea.gov.ar)

La fabricación o crecimiento de películas bidimensionales es un tema de alto interés actual, no sólo por las propiedades fundamentales de estos materiales sino también por sus potenciales aplicaciones en variados campos, desde optoelectrónica hasta biomedicina.

En este trabajo se presentarán resultados sobre el crecimiento de películas ultra-delgadas de Ge y Sb con espesores que van desde la submonocapa hasta algunas pocas capas atómicas, sobre sustratos monocristalinos de Au(111), Ag(111) y Al(111). Las películas se fabricaron por medio de crecimiento epitaxial, y la caracterización cristalográfica estuvo particularmente centrada en analizar la influencia y posible presencia de átomos del sustrato en la formación de las mismas. La técnica de espectroscopía de átomos emitidos usando técnicas de tiempo de vuelo (TOF-DRS), con proyectiles Ar, Ne y Kr de algunos keV de energía resulta particularmente útil para caracterizar films de tan bajos espesores debido a su altísima sensibilidad a la última capa atómica del material y al ordenamiento cristalográfico de la misma. Además de presentar la técnica TOF-DRS, se incluirán mediciones de patrones de difracción de electrones de baja energía (LEED), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía de efecto túnel (STM). Las mismas son analizadas mediante cálculos y simulaciones numéricas de efectos de sombra y bloqueo para las trayectorias de los átomos emitidos, simulación de curvas I-V de los patrones LEED y cálculos de teoría de funcional densidad (DFT).

**Palabras Clave:** espectroscopía de tiempo de vuelo – átomos emitidos - materiales bidimensionales

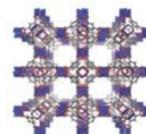
#### Referencias:

[1] *Growth of germanium on Au(111): Formation of germanene or intermixing of Au and Ge atoms?*, E.D. Cantero, L.M. Solis, Y. Tong, J.D. Fuhr, M.L. Martiarena, O. Grizzi, E.A. Sánchez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, **19**, 18580.

[2] *Growth of Germanene on Al(111) Hindered by Surface Alloy Formation*, E.A. Martínez, J.D. Fuhr, O. Grizzi, E.A. Sánchez, E.D. Cantero, *J. Phys. Chem. C* 2019, **123**, 12910.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



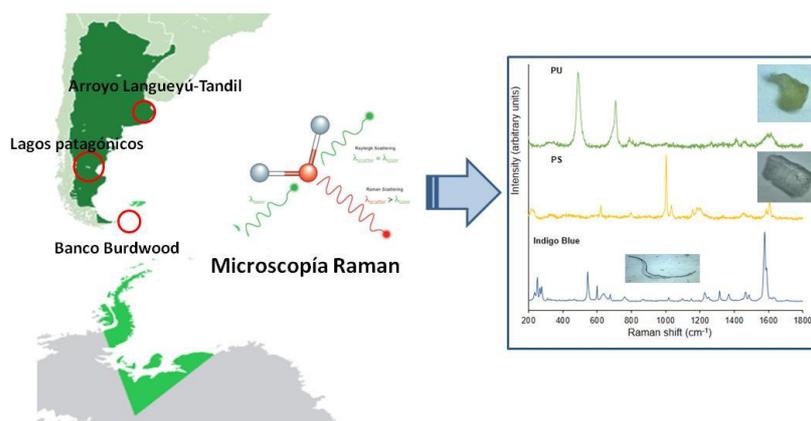
### Caracterización de microplásticos por microscopía Raman

Leonel I. Silva<sup>1</sup>, J. Pablo Tomba<sup>1</sup>, María B. Alfonso<sup>2</sup>, Ana C. Ronda<sup>2</sup>, Rosana Di Mauro<sup>3</sup>, Sebastián Tognana<sup>4,5</sup>, Susana Montecinos<sup>4,5</sup> y Mariana Pereyra<sup>5,6</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-CONICET), Mar del Plata. <sup>2</sup>Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca. <sup>3</sup>Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (INIDEP), Mar del Plata. <sup>4</sup>IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCPBA, Tandil. <sup>5</sup>CIFICEN, CONICET-CICPBA-UNCPBA, Tandil. <sup>6</sup>IFAS, Facultad de Ciencias Exactas, UNCPBA, Tandil.

e-mail: leonel.silva@fi.mdp.edu.ar

Es indudable que el uso de polímeros en el desarrollo de materiales ha dado grandes beneficios a la sociedad. Sin embargo, el uso cotidiano de objetos como prendas de vestir, además de la disposición de millones de toneladas de residuos ha traído consigo la acumulación de microplásticos en diferentes cuerpos de agua (mares, lagos, ríos, arroyos, etc.). Esta creciente y extendida problemática mundial está generando una alarmante preocupación en relación a sus efectos perjudiciales sobre los organismos vivos y el medio ambiente. Por lo tanto, una evaluación de riesgos debe basarse en datos representativos sobre la abundancia, distribución de tamaño y composición química de los microplásticos. La microscopía Raman es una herramienta indispensable para el análisis de microplásticos ya que el espectro Raman obtenido representa la huella digital de la estructura química que permite la identificación del polímero que constituye a un microplástico. En este trabajo se discuten los aspectos más importantes de la caracterización de microplásticos como lo son la toma de muestras, adquisición de espectros y análisis de datos. Para analizar los datos se construyó una base de datos y un algoritmo de comparación que permite la asignación de espectros y por lo tanto la identificación de los microplásticos presentes. El conocimiento generado se aplicó a tres problemáticas de nuestro país: lagos de la región patagónica, el Banco Burdwood y el arroyo Langueyú de la ciudad de Tandil. Los resultados obtenidos nos permiten concluir que esta técnica es muy adecuada para este tipo de determinación.



**Figura 1.** Mapa de la República Argentina señalando las zonas de estudio: Lagos de la región patagónica, Banco Burdwood y arroyo Langueyú – Tandil y ejemplos de los espectros Raman obtenidos que permiten identificar los microplásticos presentes en las muestras recolectadas.

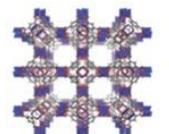
**Palabras Clave:** microplásticos, problemática ambiental y microscopía Raman.

#### Referencias:

- Alfonso MB et.al "First evidence of microplastics in nine lakes across Patagonia (South America)" *Science of the Total Environment* 733 (2020) 139385,
- Araujo CF "Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and future prospects" *Water Research* 142 (2018) 426-440.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



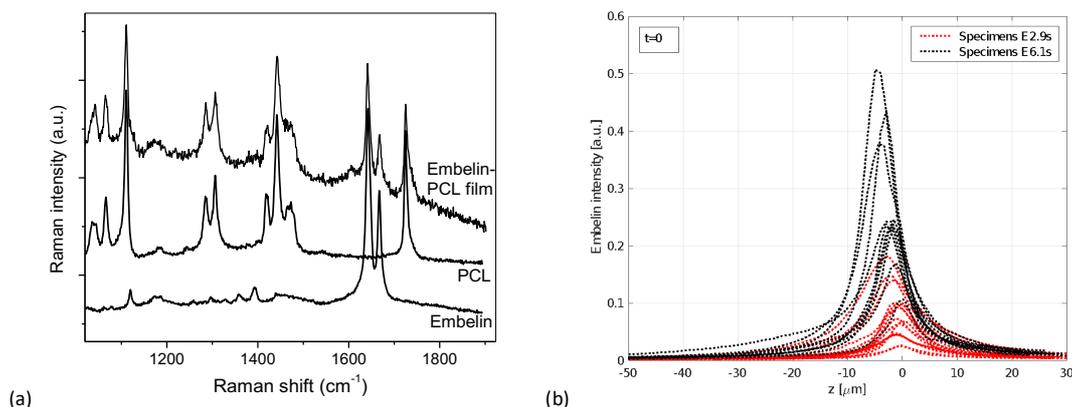
### Estudio de la distribución de embelina en soportes de PCL mediante microscopía RAMAN

Irene T. Seoane, Pablo R. Cortez Tornello, Leonel Silva, Gustavo A. Abraham, J. Pablo Tomba y Adrián Cisilino

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), UNMdP-CONICET, Facultad de Ingeniería, Mar del Plata, Argentina.  
[itseane@fi.mdp.edu.ar](mailto:itseane@fi.mdp.edu.ar)

Se obtuvieron y caracterizaron películas basadas en poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) con 2.9 y 6.1% de embelina, para su estudio en liberación controlada. La embelina es un agente terapéutico de origen natural, que se utiliza en diversas aplicaciones, de las que se destaca el tratamiento externo de enfermedades cutáneas. La distribución de embelina en el espesor de las películas se midió con un microscopio confocal Raman. El mapeo se realizó de dos formas a lo largo del espesor (eje z): el mapeo lateral en la superficie transversal de las películas previamente cortadas; y en profundidad, hasta 50  $\mu\text{m}$ , con el objetivo inmerso en aceite.

La Fig. 1a muestra espectros Raman de embelina pura, PCL puro y una película de PCL con embelina. La contribución de la embelina al espectro (intensidad de embelina) se obtuvo aplicando la descomposición espectral lineal usando como espectros base a los de los componentes puros. A partir de los perfiles de intensidad de embelina según el mapeo lateral se infirió que las concentraciones de embelina son casi constantes a través del espesor, presentando una acumulación en la zona próxima a las superficies de las muestras. La Fig. 1b presenta los perfiles de intensidad de embelina según mediciones en profundidad. En esta figura, los valores z positivos corresponden a puntos de enfoque sobre la superficie de las muestras; los valores negativos, a puntos dentro de las muestras; y el cero, a la superficie de la muestra. El perfil de respuesta en forma de campana refleja que por encima de la muestra, se detecta señal que surge de ella, como resultado del tamaño finito del spot del láser. Los máximos tienen lugar por debajo, pero cerca, de la superficie porque ésta es la zona que concentra la mayor parte de la embelina. La intensidad disminuye a medida que el punto de enfoque se mueve hacia adentro de la muestra, debido a la disminución de la concentración de embelina y al incremento de la absorción de radiación de la muestra con la profundidad. A partir de estas observaciones fue posible proponer una distribución promedio de embelina en el espesor de las películas y convolucionarla para obtener la respuesta Raman esperada, considerando los efectos del tamaño del spot y la atenuación del láser en el perfil de profundidad [1,2].



**Figura 1.** (a) Espectros Raman de la embelina pura, PCL puro y una película de PCL con embelina. (b) Perfiles de Intensidad Raman de embelina en profundidad en películas con 2.9 y 6.1% de embelina.

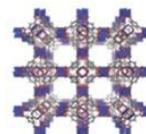
**Palabras Clave:** embelina, poli( $\epsilon$ -caprolactona), microscopía raman

#### Referencias:

- [1] N. Overall, *Appl. Spectrosc.* 62 (2008) 591–598.
- [2] J.P. Tomba, M. de la Paz Miguel, C.J. Perez, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 1330–1334.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Diseño y caracterización de cristales líquidos nanoparticulados (cubosomas) y en estado bulk como potenciales vehículos para la administración de fármacos

María Laura Ramirez, Carolina Bessone, Daniela Quinteros y Daniel Allemandi

Unidad de Investigación y Desarrollo en Tecnología Farmacéutica (UNITEFA), CONICET y Departamento de Ciencias Farmacéuticas, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina. mlauramirez@unc.edu.ar

Los sistemas de cristales líquidos, surgen como un nuevo modo de vehicular fármacos a partir de sus propiedades únicas como la liberación sostenida. En el marco del creciente auge en la utilización de plataformas nanotecnológicas para la liberación de fármacos, estas fases cristalinas pueden encontrarse como un nuevo y revolucionario sistema con múltiples aplicaciones. Un cristal líquido liotrópico consiste en un sistema de dos o más componentes que presentan propiedades de cristales líquidos en cierto rango de concentración<sup>1</sup>. Los lípidos polares que forman este tipo de estructuras son capaces de absorber cierta cantidad de agua y formar espontáneamente fases viscosas (tipo gel) con una conformación interna única con propiedades no tóxicas, biodegradables y bioadhesivas, lo cual transforman a estos sistemas como potencialmente útiles para la administración de fármacos por distintas vías<sup>2</sup>. En su estado bulk o formando nanopartículas, son de especial interés las mesofases cúbicas, formando cubosomas, aplicable para solubilizar diferentes fármacos con tamaños moleculares y propiedades fisicoquímicas variadas, quedando protegidos dentro de la nanoestructura de procesos de degradación<sup>3</sup>.

El presente trabajo reporta la síntesis y caracterización fisicoquímica de cristales líquidos en estado bulk y sistemas nanoparticulados (cubosomas) obtenidos a partir de la mezcla de dos lípidos (comp1) y (comp2) en una proporción intermedia de 55:45, respectivamente. Estos sistemas presentan interesantes características que los hacen adecuados para el desarrollo de formulaciones de liberación controlada y biocompatibles para la administración de fármacos.

Se formularon sistemas bulk compuestos por 100% comp1 y 100% comp2 como control, y una composición intermedia en proporciones de comp1-comp2 55:45%. Esta mezcla al ser puesta en contacto con un exceso de agua, se observó macroscópicamente como una formulación semisólida de baja viscosidad. Los espectros FTIR de estos materiales presentan las bandas características de cada uno de ellos. Mientras que la incorporación de agua en el proceso de formulación, nos permite observar la aparición de una banda entre 1630 y 1650  $\text{cm}^{-1}$ , y junto con la banda localizada aproximadamente a 3300  $\text{cm}^{-1}$ , son picos característicos que aparecen al analizar muestras sólidas que contienen agua<sup>4</sup>. Imágenes de microscopía óptica de luz polarizada, muestran que los sistemas bulk 100% comp1 y 100% comp2 presentan estructura cúbica, mientras que el sistema bulk de la mezcla de ambos lípidos presenta una estructura hexagonal. Por otra parte, se realizó un ensayo preliminar de liberación utilizando fluoresceína como molécula modelo, dando como resultado una liberación sostenida del compuesto. Teniendo en cuenta la novedad de esta mezcla (comp1-comp2 55:45%), se sintetizó un sistema nanoparticulado y se caracterizó el producto final obtenido. Los valores en cuanto a tamaño de partícula, PDI, potencial z y pH son  $135 \pm 1$ ,  $0,186 \pm 0,011$ ,  $-35,8 \pm 1,9$  y  $5,91 \pm 0,0015$ , respectivamente. Estos parámetros fueron evaluados durante 45 días, manteniéndose constantes sin variaciones significativas, durante el tiempo evaluado.

Se obtuvieron cubosomas de tamaño nanométrico, uniformes, con pH ligeramente ácido y potencial electrocinético negativo. Estas características hacen que éste sistema de liberación controlada sea muy interesante y prometedor para la administración de fármacos por diferentes vías.

**Palabras Clave:** cristales líquidos, cubosomas, lípidos polares.

#### Referencias.

<sup>1</sup>Chenyu Guo, et al. *Drug Discovery Today*. (2010) 15 (23/24), 1032-1040

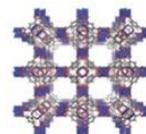
<sup>2</sup>Thiagarajan, Madheswaran et al. *AAPS PharmSciTech*, (2013) 14(1), 45-52.

<sup>3</sup>Boyd B. J. et al. *Int J Pharm* (2006) 318, 154-162.

<sup>4</sup>Socrates G. (1994). *Infrared Characteristics Group Frequencies*, John Wiley & Sons, Ltd., Great Britain.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

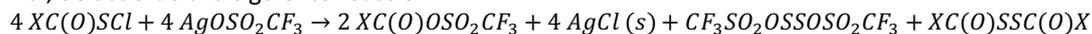


### Seguimiento de reacciones in-situ de compuestos sulfenilcarbonílicos con triflato de plata mediante espectroscopia vibracional [IR (gas), IR (matriz) y Raman (líquido)]

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

Centro de Química Inorgánica CEQUINOR (UNLP-CONICET- en parte CIC), La Plata, Buenos Aires, Argentina.  
mpeluas@quimica.unlp.edu.ar

Las especies  $XC(O)OSO_2CF_3$ , con  $X = F,^1 Cl,^{2,3}$  se han obtenido, en trabajos previos realizados por nuestro grupo de investigación, por la reacción del cloruro de halogenocarbonilsulfenilo,  $XC(O)SCl$ , con la sal triflato de plata,  $AgOSO_2CF_3$ . En estas reacciones, además de la formación de  $AgCl$ , por estequiometría, se espera que el destino del azufre del tioéster pueda ser explicado a través de un mecanismo no directo. Este hecho está de acuerdo con la estabilidad relativamente baja esperada para los ésteres sulfénicos, es decir moléculas conteniendo el enlace  $S-O$ . Una posible reacción final que permitiría explicar estas observaciones consistiría en que mediante la intermediación del éster sulfénico, se llegue al producto final, de acuerdo a la siguiente reacción:



Con el fin de aislar y caracterizar los productos intermedios se llevaron a cabo seguimientos de reacciones in situ en diferentes condiciones de reacción, lo que también permitió conocer algunos de los productos finales en las distintas reacciones ensayadas.

Se realizaron tres tipos de experiencias diferentes:

- I. Reacciones “en vuelo” entre el vapor de  $XC(O)SCl$ , con  $X = F, Cl, CH_3O$ , diluido en Ar y la sal sólida, y posterior depósito de los productos resultantes en una ventana enfriada a aproximadamente 12 K. Esta técnica, denominada matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas, es especialmente útil para la detección de especies poco estables e intermedios reactivos. Se analizó la identidad de los productos por comparación con espectros IR de sustancias conocidas y con simulación computacional de los espectros IR en el caso de sustancias no reportadas.
- II. Reacciones heterogéneas gas-sólido. Estas reacciones se llevaron a cabo en una celda cerrada, previamente evacuada, con ventanas transparentes a la radiación IR que permiten tomar espectros de manera continua, y de esta forma monitorear el transcurso de la reacción. Algunos de los espectros se están analizando por comparación con los simulados para la especie intermediaria propuesta. La identidad de los productos obtenidos se obtuvo por comparación con espectros IR de sustancias conocidas.
- III. Reacciones heterogéneas líquido-sólido. Para estas experiencias se utilizó una celda especialmente diseñada, que permite monitorear la evolución de la reacción mediante la medida de espectros Raman. No se observaron señales que puedan asociarse con la especie intermediaria. Los productos de reacción detectados en la fase líquida se obtuvieron por comparación con espectros Raman de sustancias conocidas.

**Palabras Clave:** Espectroscopia infrarrojo; Raman; Matrices criogénicas

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

<sup>1</sup>Della Védova, C.O.; Downs, A.J.; Moschione, E.; Parsons, S.; y Romano, R. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8143-8149.

<sup>2</sup>Della Védova, C.O.; Downs, A.J.; Novikov, V.P.; Oberhammer, H.; Parsons, S.; Romano, R. y Zawadski, A. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4064-4071.

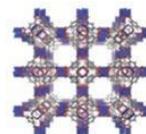
<sup>3</sup>Trautner, F.; Della Védova, C.O.; Romano, R.; Oberhammer, H. *J. Molec. Struct.* **2006**, 784, 272-275.



# CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales

## 1er Encuentro Virtual

### 9 al 11 de Septiembre de 2020

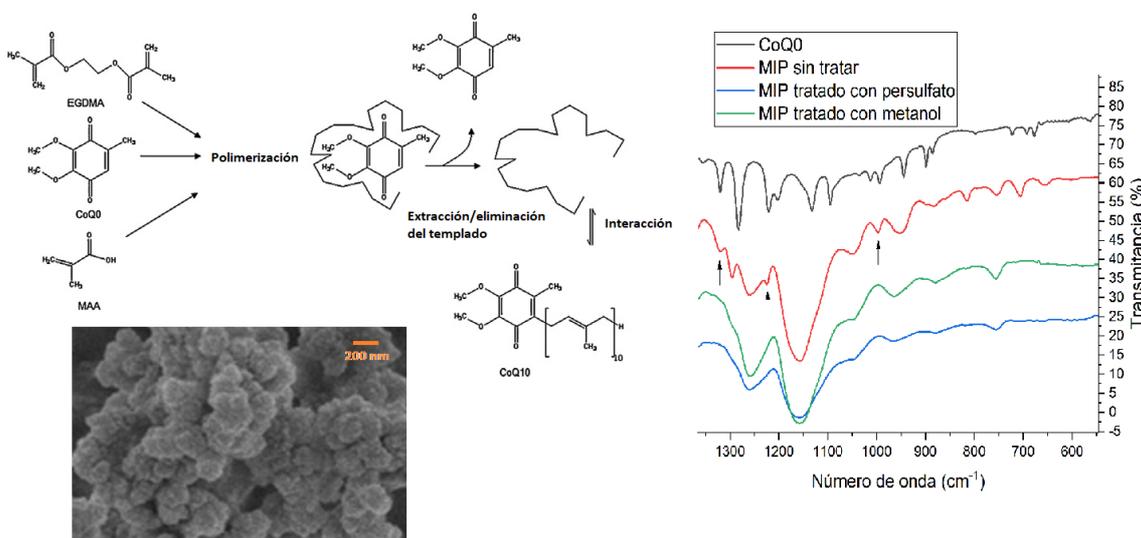


### Estudio preliminar sobre la remoción de moléculas plantillas en polímeros molecularmente impresos mediante degradación química

Juan Calbanese<sup>1</sup>, Valeria P. Tripodi<sup>2</sup>, Mario D. Contin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Catedra de Química Analítica (FFyB-UBA), Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Departamento de Tecnología Farmacéutica (FFyB-UBA) Buenos Aires, Argentina. [juanignaciocalbanese@gmail.com](mailto:juanignaciocalbanese@gmail.com)

Los polímeros molecularmente impresos (MIP) se producen mediante la polimerización de monómeros y agentes entrecruzantes en presencia de una molécula plantilla o templado que luego es extraída, generando cavidades complementarias a la misma en tamaño y grupos funcionales. Estas cavidades pueden ser empleadas para el reconocimiento de motivos moleculares en sensores, catalizadores, cromatografía o sistemas de extracción en fase sólida. Los métodos tradicionales de extracción de la molécula plantilla se basan fundamentalmente en el uso de solventes orgánicos asistidos por ultrasonido o agitación. Cabe mencionar que dicha extracción es el paso menos estudiado, aunque reviste de mucha importancia ya que debe garantizar la preservación de las cavidades. En este estudio se propone la utilización de persulfato de potasio para la degradación química de la molécula plantilla en el material polimérico. Como MIP se utilizó un material previamente desarrollado basado en ácido metacrílico, etilenglicoldimetacrilato y coenzima Q0 (CoQ0) como molécula templado. La morfología del material consistió en gránulos interconectados de 230 a 280 nm. La degradación química fue estudiada por espectroscopia UV-visible y cromatografía líquida. El efecto del tratamiento sobre el material polimérico fue caracterizado por espectroscopia IR. No se evidenció la presencia de CoQ0 en el material tratado con persulfato como tampoco se evidenció diferencias con el material tratado por métodos tradicionales. Estos resultados muestran una estrategia promisoría para la remoción de moléculas templado en MIP sin la necesidad del uso de solventes orgánicos.



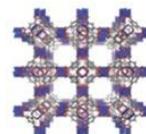
**Figura 1.** Proceso de obtención del polímero molecularmente impreso. Espectros IR sobre los diferentes tratamientos.

**Palabras Clave:** Polímeros molecularmente impresos, reconocimiento molecular.

**Agradecimientos:** VPT y MDC son miembros de CONICET.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización multianalítica aplicada al estudio de obras de arte moderno y contemporáneo

Astrid C. Blanco G.<sup>1</sup>, Eugenia Tomasini<sup>2</sup>, Milagros Córdova<sup>2</sup>, Alejandra T. Fazio<sup>3</sup>, Gabriela Siracusano<sup>2</sup> y Marta S. Maier<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos Aplicados a la Química Orgánica (UMYMFOR-FCEyN-UBA), Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Centro de Investigación en Arte, Materia y Cultura (MATERIA-UNTREF), Buenos Aires, Argentina. <sup>3</sup>Instituto de Micología y Botánica (INMIBO-FCEyN-UBA), Buenos Aires, Argentina. [astridcbg@gmail.com](mailto:astridcbg@gmail.com)

La caracterización química de materiales constitutivos de obras de arte representa un paso fundamental al momento de establecer estrategias de conservación adecuadas para estos bienes patrimoniales. En el arte moderno y contemporáneo, el desafío es aún mayor, ya que se han empleado gran cantidad de nuevos materiales industriales y sintéticos cuya respuesta a las condiciones ambientales a lo largo del tiempo no son bien conocidas. Dentro de estas nuevas formulaciones comerciales se incluyen una variedad de pigmentos sintéticos orgánicos e inorgánicos, aceites secantes, cargas, estabilizantes, emulsiones poliméricas, entre otros.

En el Laboratorio de Investigaciones y Análisis de Materiales en Arte y Arqueología (LIAMA) del Departamento de Química Orgánica (FCEyN, UBA) junto con el Centro de Investigación en Arte, Materia y Cultura (MATERIA) (IIAC-UNTREF) hemos caracterizado los materiales pictóricos de una de las obras del reconocido pintor argentino Antonio Berni "*Pesadilla de los injustos (La conspiración del mundo de Juanito Laguna trastorna el sueño de los injustos)*" (1961). La obra pertenece a la colección del Museo Nacional de Bellas Artes en Buenos Aires.

En primer lugar, se realizó un análisis no invasivo en diferentes zonas del cuadro empleando un equipo portátil de espectroscopia de fluorescencia de Rayos X (FRXp) con el objetivo de detectar elementos característicos en pigmentos y cargas de la pintura. Se determinó la presencia de zinc como elemento mayoritario, junto con otros elementos presentes en pigmentos inorgánicos. Posteriormente, los conservadores del museo tomaron las muestras de la obra. Estas fueron divididas en submuestras: una parte fue utilizada para la preparación de estratigrafías y la fracción restante se empleó para la caracterización de aglutinantes. El análisis de una de las estratigrafías por micro-espectroscopia Raman mostró bandas atribuidas a los pigmentos rojo de toluidina (PR3) y rojo de cromo (PR103). Se identificó ZnO como base de preparación. En el análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR) de una de las fibras, se identificaron bandas características de BaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> y sales de ácidos grasos, probablemente de zinc.

Otro caso estudiado, fue la caracterización de la obra "*Siete últimas canciones*" (1986) de Guillermo Kuitca perteneciente a la colección del Museo de Arte Moderno de Buenos Aires. El análisis elemental por FRXp de una muestra color marrón indicó la presencia de calcio como elemento mayoritario, junto con cantidades menores de azufre, potasio, titanio y hierro. Los resultados obtenidos por espectroscopia FTIR-ATR permitieron identificar bandas características del acetato de polivinilo (PVA) como aglutinante, indicando el uso de una pintura al látex. Además, se determinó la presencia de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, como posible carga de la pintura comercial, resultado que concuerda con el análisis elemental preliminar. Finalmente, en el espectro infrarrojo del reverso de la muestra se identificaron bandas características del algodón correspondiente al soporte de la obra.

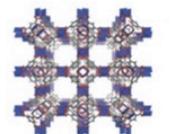
Esta investigación constituye un aporte novedoso a la comprensión de la técnica pictórica de artistas argentinos del período moderno y contemporáneo, así como también al estudio de la evolución de sus estilos de pintura.

**Palabras Clave:** aglutinante, pigmento, micro-muestra, análisis no invasivo, carga, estratigrafía.

**Agradecimientos:** las autoras agradecen al equipo de conservadores y restauradores del Museo Nacional de Bellas Artes (MNBA) y del Museo de Arte Moderno de Buenos Aires (MAMBA) por proporcionar las micro-muestras de las obras estudiadas.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



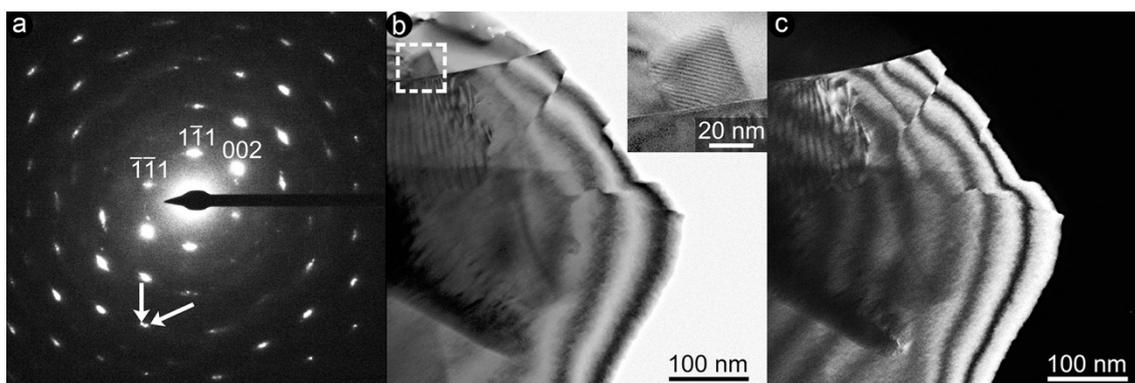
### Caracterización por TEM, SEM, HT-XRD y DSC de composites óxido-metal obtenidos a partir de una plataforma de diseño polifuncional

Agustín Ávalos<sup>1</sup>, Eugenia Zelaya<sup>2</sup> y Marcelo R. Esquivel<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Sábató (CNEA-UNSAM) Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Centro Atómico Bariloche (CNEA-CONICET) Bariloche, Río Negro, Argentina. <sup>3</sup>UNCo Bariloche, Bariloche, Río Negro, Argentina. [esquivel@cab.cnea.gov.ar](mailto:esquivel@cab.cnea.gov.ar)

El diseño de la producción de materiales mediante plataformas de fabricación genera distintas bases que pueden ser funcionalizadas a las distintas aplicaciones. Un caso de estudio lo constituyen los composites óxido-metal basados en óxido de Cerio-Níquel que son usados en aplicaciones energéticas y ambientales. Dados los requerimientos mencionados, la caracterización multi-técnica y multi-escala constituye una herramienta de diseño primordial. Las propiedades a nivel multi-escala son caracterizadas por HT-XRD, (PANalytical Empyrean-Anton Paar HTK 1200 N), TEM (FEI TECNAI G20 operado a 200 kV), SEM (FEI INSPECT s50 operado a 2-30 KV) y DSC (TA Instruments 2910).

La plataforma de producción consiste en dos etapas, molienda reactiva y tratamiento térmico de los cuales se obtienen polvos y pastillas. Estos productos tienen propiedades estructurales, nanoestructurales, microestructurales y morfológicas distintivas. El producto de la primera etapa es un polvo poroso basado en  $\text{CeO}_2\text{-Ni}$  con alto grado de distribución inducido por el procesamiento por molienda promotor de los cambios de matriz dúctil a frágil. El análisis de las etapas, permitió discriminar la transformación de fase de la aleación precursora, de doble hexagonal ( $P6_3/mmc$ ) a cúbica ( $Fm3m$ ) inducida por molienda. En los composites en forma de pastillas, se observa un alto grado de cristalinidad dependiente del tipo de tratamiento térmico. Como ejemplo, en la Figura 1.a se observa un patrón de difracción de área selecta (SAD) del componente basado en  $\text{CeO}_2$ . El eje de zona es  $[1\ \bar{1}\ 0]$ . Las flechas blancas señalan dominios no orientados. En la Figura 1.b se muestra la micrografía de campo claro del mismo óxido. El cuadrado en punteado blanco se presenta como inserto en el ángulo superior derecho, donde se ve un detalle de las franjas de Moiré. En la Figura 1.c se presenta la micrografía de campo oscuro. Nótese la correspondencia de las franjas de espesor entre las Figuras 1b y 1c.



**Figura 1.** a. Patrón SAD. El eje de zona es  $[1\ \bar{1}\ 0]$ . b. Micrografía de Campo Claro. Micrografía de Campo Oscuro.

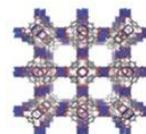
La caracterización multi-técnica y multi-escala permitió discriminar las características individuales de cada componente del composite basado en  $\text{CeO}_2\text{-Ni}$ , permitiendo asociar éstas a los procesos propios de la fabricación en cada etapa. A su vez, esto posibilita adaptar el producto a la aplicación seleccionada.

**Palabras Clave:** TEM, SEM, XRD, DSC

**Referencias y agradecimientos:** Se agradece a CNEA por el financiamiento de la beca de A. Ávalos (Instituto Sábató-UNSAM). Se agradece a Universidad Nacional del Comahue (PI-B202) por financiamiento parcial.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Estudio de superficies de aceros empleados en la industria del gas y petróleo tratados por nitruración iónica. Relación con las propiedades mecánicas y anticorrosivas.

M.P. Quiroga Argañaraz<sup>1</sup>, E.L. Dalibon<sup>2</sup>, J.P. Quintana<sup>3</sup>, M. Mizrahi<sup>1</sup>, P. Cirimello<sup>4</sup>, A. Marquez<sup>3</sup>, S. Brühl<sup>2</sup>, F.G. Requejo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas – INIFTA (CONICET y Dto. Química, Fac. Cs. Ex., UNLP), 1900, La Plata, Argentina.

<sup>2</sup> Universidad Tecnológica Nacional (UTN), Facultad de Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

<sup>3</sup> Instituto de Física del Plasma, Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, UBA-CONICET Buenos Aires, Argentina.

<sup>4</sup> YPF Tecnología S.A., Av. del Petróleo Argentino 900-1198, Berisso, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

[pia.quiro@gmail.com](mailto:pia.quiro@gmail.com)

En los últimos años, la modificación de la superficie de aceros por medio de diversos tratamientos se ha convertido en un paso esencial para mejorar las propiedades de los materiales. Características relacionadas directamente con la superficie, tales como propiedades ópticas, magnéticas, electrónicas, catalíticas, mecánicas, químicas y tribológicas, pueden ser modificadas y controladas a través de nuevas tecnologías, resultando de interés para aplicaciones industriales [1-3]. Dentro de estas tecnologías, la combinación de técnicas como la nitruración iónica y los recubrimientos por PVD (Physical Vapor Deposition), resultan prometedoras ya que permiten obtener depósitos compactos, con muy buena adherencia, elevada dureza y una excelente resistencia a la corrosión y al desgaste.

En este trabajo se presentarán los resultados de una primera etapa donde se trataron superficies de acero inoxidable mediante nitruración iónica en diferentes condiciones experimentales. La composición de las capas fue determinada mediante técnicas como Absorción de rayos X (XANES/EXAFS), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Óptica y Electrónica de Barrido (SEM). Se observó una dependencia de la composición química con los parámetros del proceso y estos a su vez con las con el espesor de capa y la dureza, así como otras propiedades mecánicas y a la corrosión ensayadas previamente. Estos resultados muestran como pequeñas variaciones en las condiciones experimentales de la nitruración, producen cambios significativos en la superficie de los materiales, que pueden determinarse con un abordaje multitécnica.

**Palabras Clave:** Acero, XAFS, Nitruración Iónica, PVD.

#### Referencias:

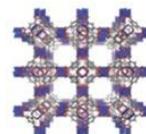
[1] Y.T. Xi, D.X. Liu, D. Han, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 2577.

[2] H. Hoche, C. Pusch, M. Oechsner, *Surface and Coatings Technology*, 391 (2020) 125659.

[3] Xing Xu, Fenghua Su, Zhujun Li, *Wear*, 430-431 (2019) 67.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Laboratorio de Absorción de Rayos X: características, capacidades y acceso.

Martín Mizrahi, Pía Quiroga Argañaraz, Joaquín Silveira, Rodolfo Canteros, Fernanda Santandreu, Lisandro Giovanetti, Leandro Andrini, José Ramallo-López y Félix Requejo.

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP-CONICET), diag. 113 y 64 s/n, La Plata, Buenos Aires, Argentina.  
[mizrahimd@gmail.com](mailto:mizrahimd@gmail.com)

La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) es una técnica químicamente selectiva, que permite obtener información, en principio, relacionada con las características electrónicas y estructurales de muestras sólidas, líquidas o gaseosas. A pesar de las virtudes que presenta esta técnica, la misma no está ampliamente difundida, y posiblemente esto sea debido a que dichas medidas sólo podían realizarse en grandes laboratorios del extranjero con fuentes de radiación de sincrotrón. Desde hace unos años este tipo de experimentos pueden ser realizados en nuestro país a través del equipamiento *in house* disponible en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, CONICET-UNLP, La Plata), siendo el único de dichas características en el hemisferio sur.

Este equipamiento permite realizar tanto medidas en la región cercana al borde de absorción (XANES), así como en la región extendida del espectro (EXAFS), en una franja de energías que van desde los 5 a 25 keV, lo que permite estudiar elementos que van desde el Ti hasta el Pb, así como todos los lantánidos. Mediante la espectroscopía XANES es posible determinar el estado químico del elemento absorbente (estado de oxidación, densidad electrónica de estados desocupados, simetría del sitio), en forma químicamente selectiva. Por otra parte, la región EXAFS del espectro brinda información que permite determinar el orden de corto alcance de cada uno de los elementos presentes en la muestra, esto es, la estructura atómica cercana al átomo absorbente (cantidad y tipo de vecinos, distancias interatómicas y grado de desorden de la estructura). Esta técnica resulta especialmente apropiada para el estudio de materiales nanoestructurados, amorfos y superficies, donde otras técnicas, como la difracción de rayos X, presentan limitaciones o no son adecuadas para brindar información sobre los aspectos estructurales de la muestra. En este trabajo se presentan diferentes ejemplos usando sistemas sencillos para demostrar las capacidades de las técnicas XANES y EXAFS, su versatilidad respecto al tipo de muestras que pueden ser estudiadas, y los aspectos electrónicos y estructurales que pueden ser determinados.

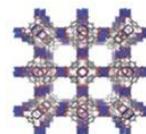


**Figura 1.** Laboratorio de absorción de rayos X del Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP-CONICET).

**Palabras Clave:** Absorción de rayos X, Estado de oxidación, Número de coordinación, Distancias interatómicas, Desorden estructural.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización tecnológica de clones de Eucalipto

Matías S. Martínez<sup>1</sup>, Ciro Mastrandrea<sup>1</sup>, Rosa A. Winck<sup>2</sup>, Leonel Harrand<sup>1</sup> y Javier Oberschelp<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, EEA-Concordia. Estación Yuquerí, Ruta Provincial 22 y vías del Ferrocarril, Concordia (3200), Entre Ríos, Argentina. [martinez.matias@inta.gob.ar](mailto:martinez.matias@inta.gob.ar)

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, EEA-Montecarlo. Av. El Libertador 2472, Montecarlo (3384), Misiones, Argentina.

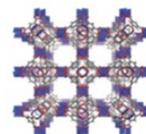
*Eucalyptus grandis* es una de las especies de eucalipto más cultivadas, ha demostrado tener una buena adaptación ecológica y madera con múltiples usos; pero es sensible a las heladas (Marco et al, 2006, Haseleic et al, 2004). La ocurrencia de heladas en la región Mesopotámica, limita el cultivo del *E. grandis*; por lo que se recurrió a la introducción de especies más tolerantes a este fenómeno (Harrand et al, 2016). El buen desempeño de esta especie ha llevado al INTA a usarla como parental en el desarrollo de híbridos interespecíficos (*E. grandis* x *E. camaldulensis*), para ambientes fríos y en suelos marginales para *E. grandis* (Marco y Harrand, 2005). La caracterización de la madera brinda conocimientos de su aptitud para diferentes procesos, a la vez que posibilita la comparación con otras especies, permitiendo la diversificación de la producción, aprovechamiento integral, generando productos con mayor valor agregado (Sanchez Acosta, 1990). El objetivo del trabajo consistió en evaluar las características físicas y mecánicas y aptitudes potenciales de la madera provenientes de 4 clones selectos de Eucalipto desarrollados por el INTA, dos *E. grandis* y dos *E. grandis* x *E. camaldulensis* (EG-INTA-157, EG-INTA-36, GC-INTA-24 y GC-INTA-27) y compararlo con testigo de semilla, cultivada en la región. A los 15 años de edad, se seleccionaron 40 árboles de un ensayo de productividad instalado en la EEA Concordia, 8 ejemplares por tratamiento, se registró la altura total, se trozaron, obteniéndose una troza basal de 1,3 m, luego trozas consecutivas de 3,2 m, registrándose los diámetros en punta gruesa y fina de los dos primeros rollizos. A campo, sobre los rollos de interés se analizaron la conicidad y la proporción de duramen. En las alturas de corte 1,3 m, 4,5 m y 7,9m; se tomaron 2 rodajas de la misma cara sobre una de ellas, se extrajeron probetas de 2 cm x 2 cm x 2 cm que fueron utilizadas para determinar densidad estacionada. De la troza basal de 1,3 m de longitud se obtuvieron probetas de 2 cm x 2 cm x 36 cm que fueron ensayadas a la flexión estática. Los resultados preliminares obtenidos para la conicidad media en fustes variaron entre valores de 0,88 y 1,05 cm/m; la proporción de duramen oscilaron entre 44 y 63 % en diferentes alturas, el espesor de albura fluctuó entre 24 y 35,65 milímetro; la densidad aparente estacionada registró valores entre 0,52 y 0,58 gr/cm<sup>3</sup>. Los valores promedio del módulo de elasticidad y de rotura a la estática variaron 5800 N/mm<sup>2</sup> y 9650 N/mm<sup>2</sup> y 51 N/mm<sup>2</sup> a 86 N/mm<sup>2</sup>, respectivamente. Los resultados obtenidos para las distintas variables concuerdan con los registrados en investigaciones similares. Los clones analizados presentaron algunas características y propiedades superiores con respecto al material seminal, mientras que en otras se mostraron inferiores. El conocimiento de las propiedades abordadas permitirá a los productores forestales y foresto industriales, orientar de forma más adecuada el destino de sus bosques y los productos posibles a obtener.

**Palabras Clave:** Características físicas y mecánicas, conicidad, híbridos, madera.

**Agradecimientos:** A compañeros del área forestal y auxiliares de campo que colaboraron en el trabajo *in situ* para obtener los rollizos y preparación de muestras. A la Facultad de Ciencias Forestales (FCF- UNaM), por facilitarnos el uso del laboratorio y equipamiento, como el apoyo técnico. A la empresa que realizó el aserrado de los rollizos ACOM de acuerdo con lo solicitado.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE ORO Y MAGNETITA POR MICROSCOPIA FIB/SEM

P. Lloret<sup>1</sup>, P. Granell<sup>2</sup>, G. Gimenez<sup>2</sup>, G. Ybarra<sup>1</sup> y C. Moina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) Depto Nanomateriales Funcionales, Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup> Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) Micro y Nanotecnología Buenos Aires, Argentina. plloret@inti.gob.ar

En este trabajo se presenta la preparación y la caracterización por microscopía electrónica de iones de galio focalizados (FIB/SEM) de partículas nanoestructuradas de oro con un núcleo de compuesto por nanopartículas de óxido de hierro<sup>1</sup>. Debido a la estructura de oro que forma la partícula la estructura interna de este tipo de nanomaterial no puede ser observada mediante microscopía electrónica de transmisión convencional debido a que apantalla los electrones incidentes. La técnica Dual Beam con iones de galio focalizados permitió realizar cortes sobre un grupo de partículas para observar su estructura interna. Se obtuvieron láminas de las partículas nanoestructuradas con espesores menores a 100 nm a través de la remoción de material de la superficie de la muestra. Las láminas obtenidas fueron analizadas por el modo STEM (microscopía electrónica de transmisión por barrido) con un detector de electrones de campo claro, campo oscuro y campo oscuro de alto ángulo (HAADF) en el cual se observan materiales con distintos números atómicos presentes en la muestra. Esto permitió identificar la ubicación del óxido de hierro en la estructura interna y visualizar dominios cristalinos de oro. Con las imágenes obtenidas se realizó una reconstrucción tridimensional de la partícula. Los resultados permitieron estudiar la disposición espacial de los componentes dentro de la estructura, así como observar el proceso de formación de las partículas a través del análisis de su estructura.

Este tipo de análisis de imágenes aplicado a partículas nanoestructuradas no registra antecedentes en bibliografía y constituye un aporte novedoso para el estudio formación y crecimiento de este tipo de nanoestructuras.

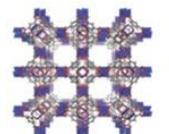
**Palabras Clave:** Nanomateriales, Partículas Nanoestructuradas, Dual Beam, Preparación de láminas.

#### Referencias:

1. P. Lloret, G. Longinotti, G. Ybarra, L. Socolovsky, C. Moina, *Materials Research Bulletin*, 2013, 48, 10, 3671.
2. P. Lloret, G. Granell, G. Ybarra, L. Socolovsky, C. Moina, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2015 Vol. 4, Pages 9-14.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Catalizadores basados en $ZrO_2$ - $CeO_2$ para uso en la remediación de aguas contaminadas con $NO_3^-$ y $BrO_3^-$ . Síntesis y caracterización de materiales

Autores: Peroni Belén<sup>1,2</sup>, Navas Marisa<sup>1</sup>, Rodríguez Calén<sup>1</sup>, Barbero Bibiana<sup>3</sup>, Casella Mónica<sup>1</sup>, Jaworski María<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA, CCT CONICET- La Plata, UNLP, CICPBA). Calle 47 N° 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina <sup>2</sup>Facultad de Ingeniería (UNLP), 47 N° 257. La Plata. Argentina.

<sup>3</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL-CONICET, Almirante Brown 1455, D5700HGC San Luis, Argentina. [majaworski@quimica.unlp.edu.ar](mailto:majaworski@quimica.unlp.edu.ar).

Existe una variedad de compuestos inorgánicos que en exceso afectan la calidad del agua para el consumo. Entre ellos, se incluyen  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  y  $BrO_3^-$ . En el caso de los  $NO_3^-$  pueden causar deficiencia de oxígeno en la sangre, llamada metahemoglobinemia [1]. En cuanto al  $BrO_3^-$ , son potencialmente carcinogénicos y se forman por la ozonización de los  $Br^-$  [2]. Como alternativa tecnológica, se está estudiando la reducción catalítica utilizando  $H_2$  como agente reductor, la cual ofrece la ventaja de transformar estos aniones en productos inocuos con la generación de pocos sub-productos:  $NO_3^-$  a  $N_2$ ,  $BrO_3^-$  a  $Br^-$ . En este trabajo se estudió la eliminación de los oxoaniones  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  y  $BrO_3^-$  en muestras de agua sintética y de red, empleando catalizadores en polvo PdCu soportados sobre materiales con características redox a base de  $CeO_2$  y modificado con 10%  $ZrO_2$  (10ZrCe) usando  $H_2$  como agente reductor. Los materiales obtenidos se caracterizaron por las técnicas  $N_2$  fisisorción, SEM-EDS, XRD, TPR, RAMAN, FTIR y XPS. Los resultados mostraron que los materiales obtenidos son mesoporosos exponiendo la fase cúbica cristalina de la  $CeO_2$ . El análisis Raman y FTIR mostraron que ambos soportes poseen vacancias de oxígeno siendo mayores en el soporte con  $ZrO_2$  por la presencia de iones  $Zr^{4+}$  en la red de  $CeO_2$  lo cual favoreció la eliminación de los aniones "target". En la etapa de reducción  $Ce^{4+}$  se reduce a  $Ce^{+3}$  generando vacancias de oxígeno en la interface metal-soporte. Para evitar la pérdida de material catalítico, se desarrollaron diferentes formulaciones del soporte en polvo 10ZrCe variando el tiempo de molienda para optimizar su adherencia al soporte estructurado (monolitos de cordierita). Los monolitos con y sin fase activa se caracterizaron por SEM-EDS. El análisis EDS del monolito no recubierto, mostró la presencia de O, Mg, Al y Si, representativo de la cordierita, mientras que el monolito recubierto con 10ZrCe presentó O, Zr y Ce, lo que indica la cobertura efectiva del soporte mencionado. Luego de agregar la fase activa PdCu sobre los soportes estructurados con 10ZrCe, se ensayaron en la eliminación de los aniones de interés en aguas mostrando una buena actividad y selectividad hacia los productos de interés.

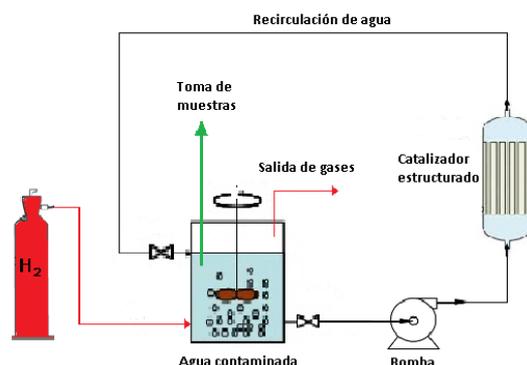


Figura 1. Diagrama esquemático del equipo experimental.

**Palabras Clave:** Remediación ambiental, Nitrato, Bromato, Catálisis

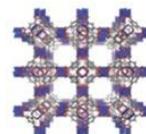
**Referencias y agradecimientos:** Este trabajo ha sido financiado con los siguientes proyectos: PICT 1391 y 1178, Proyecto UNLP X700 y Proyecto UNLP X802, Proyecto PROICO 2-0316(UNSL).

[1] A. Teimouri, *et al.* Int. J. Biol. Macromol. 93 (2016) 254–266

[2] Y. Marco, *et al.* Chem. Eng. J. 230 (2013) 605-611



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de la adsorción de alcoholes sobre Pt(001) y sobre aleaciones PtFe por XPS y UPS

S. Bengio<sup>1</sup>, M. M. E. Rossler<sup>2</sup>, E. A. Sánchez<sup>1</sup>, N. Haberkorn<sup>1</sup>, A. Butera<sup>1</sup>, M. Asteazarán<sup>3</sup>, A. M. Castro Luna<sup>3</sup>, E. García Michel<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Conicet y Centro Atómico Bariloche, San Carlos de Bariloche, Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Escuela de Verano IB en febrero de 2020. <sup>3</sup>INIFTA La Plata. <sup>4</sup>Bariloche Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid. silvina.bengio@cab.cnea.gov.ar

En las celdas de combustible de alcohol directo se presentan varios desafíos a resolver, tales como liberar la superficie del catalizador de moléculas tipo CO. Una de las alternativas es encontrar aleaciones de Pt con otros metales que puedan mejorar la eficiencia catalítica. Para tratar de entender el mecanismo que controla este proceso, se abordó el estudio de la estructura electrónica de la aleación Pt<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> policristalina y la evolución de la misma cuando se evapora etanol, mediante las técnicas de XPS y UPS. Preparar la superficie de PtFe representa un gran desafío ya que no se logra remover el C proveniente de la contaminación atmosférica con los típicos procesos de *sputtering/annealing*. Para remover las moléculas orgánicas se requiere de calentamientos en atmósfera de O<sub>2</sub>, pero este calentamiento oxida notablemente el Fe. Para remover este óxido se realizaron procesos de *sputtering* que empobrecieron la superficie de Fe. Sobre ambas superficies se caracterizó la estructura electrónica, la aleación presenta picos Pt4f y Fe2p corridos en 0.4 eV hacia mayores energías de ligadura (BE). También se midió la densidad de estados (DOS) que aportó información de los cambios que se producen en los sistemas aleados[1], tales como la reducción del spin-orbit splitting aparente, y el corrimiento del centro de la banda hacia estados electrónicos más ligados, efectos originados por el angostamiento de banda y la hibridización entre las bandas del Pt y el Fe. Con UPS se hizo una caracterización preliminar de la evolución de los estados moleculares al adsorber etanol sobre la superficie de PtFe. Estas mediciones sobre PtFe se contrastaron con mediciones análogas realizadas sobre Pt(001).

**Palabras Clave:** estructura electrónica, Pt, aleación, nanopartícula, catálisis, PtFe, XPS, UPS.

#### Referencias:

[1] A. Bzowski, T.K. Sham, R.E. Watson and M. Weinert Phys Rev. B 51:9979 (1995)



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de Nanopartículas de óxido de Zinc sintetizadas por vía verde a partir de Aloe Vera

María B. Perez Adassus<sup>1\*</sup>, Carla V. Spetter<sup>2,3</sup>, Verónica L. Lassalle<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Química del Sur (INQUISUR UNS/ CONICET). <sup>2</sup>Departamento de Química Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina. <sup>3</sup>Instituto Argentino de Oceanografía (IADO CONICET/UNS), Bahía Blanca, Argentina. belen.adassus@uns.edu.ar.

La implementación de síntesis verde como alternativa a las síntesis químicas o físicas comúnmente utilizadas para la fabricación de nanopartículas inorgánicas ha experimentado un incipiente crecimiento en los últimos años. En este tipo de síntesis se reemplazan, parcialmente, reactivos sintéticos por extractos de diferentes fuentes naturales, como plantas, algas, bacterias, hongos, etc. El alto contenido de polifenoles en estos extractos los hace ideales para generar, por ejemplo, compuestos de coordinación con ciertos metales y, mediante distintos mecanismos de reacción, es posible obtener diferentes óxidos [1, 2]. La obtención de óxido de zinc mediante la vía verde, ha sido ampliamente estudiada, ya que constituye un proceso simple y de bajo costo. Las NPs obtenidas presentan amplio potencial como material bactericida, fungicida y antimicrobiano así como en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos, mediante la generación de ROS (especies reactivas de oxígeno). En este trabajo se exploran diferentes condiciones experimentales para la síntesis de NPs de óxido de zinc a través de la vía verde utilizando hojas de Aloe Vera (*Aloe barbadensis*) como fuente de extracto natural. Se prepararon Nanopartículas, mediante síntesis química por coprecipitación (ZnO-Q) y se las comparó con las obtenidas vía síntesis verde utilizando 40% (Aloe1-ZnO) y 2% del extracto de Aloe Vera (Aloe2-ZnO). Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía electrónica de transmisión y barrido (TEM y SEM), Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía UV-Visible, y Dispersión de luz dinámica (DLS) para determinar su diámetro hidrodinámico y Potencial Zeta (Zpot). A través de DRX se comprobó la presencia del patrón cristalino correspondiente al ZnO (Fig.1). Se estudió la morfología a través de microscopía TEM observando que la mayor parte de las NPs presentaron distintos grados de aglomeración. Los espectros de FTIR revelaron la presencia de bandas asociadas a la vibración del enlace Zn-O ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ) (Fig.2). Los espectros de UV-vis. mostraron una señal a 270 nm, la cual fue baja comparada con la señal característica a 370 nm, que corresponde a la absorción intrínseca que presentan éste tipo de semiconductores de ZnO en las transiciones electrónicas de la banda de valencia a la de conducción. La diferencia encontrada puede atribuirse a la estabilización por parte del extracto natural [3] (Fig. 3).

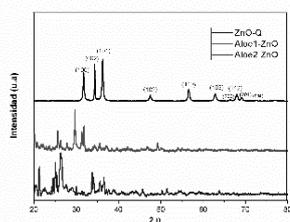


Fig. 1

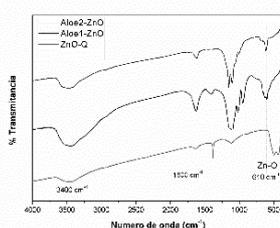


Fig. 2

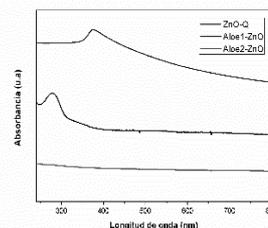


Fig. 3

Caracterización de Nanopartículas de óxido de Zinc obtenidas vía síntesis química (ZnO-Q) y vía verde (Aloe1-ZnO y Aloe2-ZnO).  
**Figura 1:** Difractograma de Rayos X. **Figura 2:** Espectro de transmitancia Infrarroja. **Figura 3:** Espectro de Absorción UV-Visible.

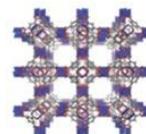
**Palabras Clave:** nanopartículas de óxido de zinc, síntesis verde, XRD, FTIR, TEM, DLS y Zpot.

#### Referencias:

- [1] K. Ali *et al.*, "Aloe vera extract functionalized zinc oxide nanoparticles as nanoantibiotics against multi-drug resistant clinical bacterial isolates," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 472, pp. 145–156, 2016.
- [2] S. Gunalan, R. Sivaraj, and V. Rajendran, "Green synthesized ZnO nanoparticles against bacterial and fungal pathogens," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, no. 6, pp. 693–700, 2012.
- [3] M. Sundrarajan, S. Ambika, and K. Bharathi, "Plant-extract mediated synthesis of ZnO nanoparticles using *Pongamia pinnata* and their activity against pathogenic bacteria," *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, no. 5, pp. 1294–1299, 2015.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

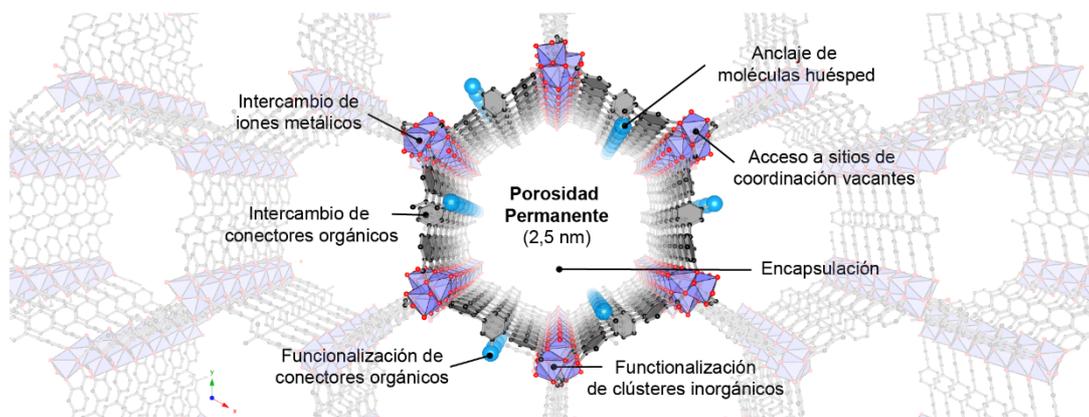


### Porosidad permanente en entramados metal-orgánicos (MOFs)

Alejandro M. Fracaroli, Clara Miserendino y Rita H. de Rossi

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. <sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba, CONICET. Haya de la Torre y Medina Allende, Ciudad Universitaria (X5000HUA) Córdoba, Argentina. a.fracaroli@unc.edu.ar

Los entramados metal-orgánicos (o MOFs por sus siglas en inglés), son una subclase de polímeros de coordinación, contruidos a partir del enlace fuerte entre conectores orgánicos y iones metálicos o clústeres inorgánicos [1]. Una de las particularidades más relevantes en esta subclase de materiales, es la presencia de poros que pueden ser potencialmente vaciados para otorgar acceso a dichas nanocavidades (Figura 1). Ésta posibilidad de acceso y diseño de los ambientes de poro en estas redes cristalinas ha expandido considerablemente su aplicación en diferentes áreas tales como captura selectiva de dióxido de carbono [2] y catálisis heterogénea [3], entre otras. En éste contexto, se denomina *porosidad permanente* a la presencia de poros estables y accesibles que permanecen inalterados aún luego de que los mismos han sido “vaciados” en un proceso que se conoce como “activación” del material. En este trabajo y a modo comparativo, se presentan los resultados obtenidos en dos proyectos diferentes en los que la caracterización estructural a través de microscopía electrónica, difracción de rayos X de polvo (PXRD) y adsorción de N<sub>2</sub>, resultaron críticas para la aplicación propuesta para los materiales preparados. En el primer caso, se realizan siete modificaciones post-sintéticas (PSM) covalentes en *tándem* sobre IRMOF-74-III-CH<sub>2</sub>NHBoc, luego de las cuales la porosidad resulta crítica para su aplicación como catalizador heterogéneo. En el segundo ejemplo, se prepararon estructuras de tipo *core-shell* basadas en MOFs derivados de circonio conocidos como UiO-66. Las propiedades adsorptivas de UiO-66@UiO-66-NH<sub>2</sub> y UiO-66-NH<sub>2</sub>@UiO-66 (N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>), se comparan con el MOF isoestructural de funcionalidad multivariada MTV-UiO-66 [4], para evaluar su potencial aplicación en la captura selectiva de CO<sub>2</sub>.



**Figura 1.** Representación esquemática de las posibilidades que ofrece la porosidad permanente, ejemplificadas en la estructura cristalográfica de Mg-IRMOF-74-III.

**Palabras Clave:** entramados metal-orgánicos (MOFs), porosidad permanente, adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, catálisis heterogénea, captura selectiva de CO<sub>2</sub>.

#### Referencias y Agradecimientos:

- [1] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi. *Science*, **2013**, *341*, 1230444.
- [2] A. M. Fracaroli, H. Furukawa, M. Suzuki, M. Dodd, S. Okajima, F. Gándara, J. Reimer, O. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8863.
- [3] A. M. Fracaroli, A., P. Siman, D. Nagib, M. Suzuki, H. Furukawa, F. D. Toste and O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8352.
- [4] Trabajo en colaboración con el grupo del Prof. Kyungmin Choi, de la Universidad de Sookmyung de Seúl, Corea del Sur.

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Proyecto de Cooperación Bilateral NRF Corea-CONICET), por el financiamiento recibido para desarrollar este trabajo.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

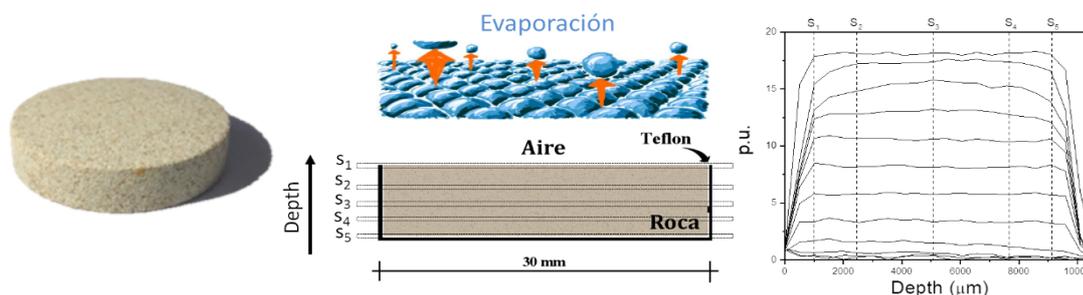


### Caracterización de rocas de yacimientos de petróleo por RMN unilateral

Leonel Garro Linck<sup>1</sup>, Emilia V. Silletta<sup>1</sup>, Gustavo A. Monti<sup>1</sup>, Manuel I. Velasco<sup>1</sup>, Rodolfo H. Acosta<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación. Instituto de Física Enrique Gaviola (UNC – CONICET). [leonelgarrolinck@gmail.com](mailto:leonelgarrolinck@gmail.com)

Los sistemas porosos son de especial interés para la industria, ya sea para los procesos de captura de CO<sub>2</sub> en el tratamiento de residuos industriales, en los estudios de suelo, en la fabricación de materiales de construcción o en los yacimientos de petróleos, teniendo este último un gran impacto económico dada la crisis energética mundial. En la extracción de petróleo, agotada una primera instancia de obtención del crudo que se encuentra en reservorios líquidos, se debe pasar a una segunda instancia para extraer el combustible fósil que se aloja en los poros de las rocas, que representa un alto porcentaje del combustible de los yacimientos. Una siguiente instancia involucra el agregado de aditivos (CO<sub>2</sub> o polímeros) para cambiar la viscosidad del hidrocarburo, esta es conocida como recuperación terciaria o *Enhanced Oil Recovery* (EOR). Para ello es de gran importancia contar con información sobre las características de las rocas que contienen el hidrocarburo y las interacciones entre la matriz porosa y los líquidos confinados. En este trabajo analizamos la evaporación de agua confinada en rocas de yacimientos convencionales usando técnicas de RMN a campo bajo en un equipo unilateral. Estos equipos, a diferencia de los equipos convencionales de RMN, permiten hacer un estudio en diferentes profundidades de la muestra. Además, poseen un gradiente de campo magnético el cual puede ser utilizado para realizar estudios de difusión molecular. Se saturaron rocas de yacimientos petrolíferos convencionales de distintas composiciones con agua destilada y realizaron mediciones de tiempos de relajación adquiriendo mapas bidimensionales que permiten cuantificar las interacciones fluido/matriz. Al analizar los tiempos de relajación, particularmente el tiempo de relajación transversal T<sub>2</sub>, se pueden conocer características de los entornos de confinamiento de los líquidos ya que estos tiempos están directamente relacionados con la relación entre la superficie y el volumen de las cavidades porosas y con su relaxividad [1]. Mediciones unidimensionales en diferentes profundidades permiten hacer un seguimiento de los procesos de evaporación [2]. A su vez, estudiando la señal de RMN total del líquido confinado en función del tiempo, se puede hacer un análisis de la tasa de evaporación (TE) [3]. A través del cambio de los regímenes de la TE pudimos obtener información sobre la conectividad de los poros de las muestras y de la dinámica del líquido confinado, relacionando estos procesos a los valores conocidos de permeabilidad y porosidad de las rocas estudiadas.



**Figura 1.** Perfiles de señal de RMN durante el proceso de evaporación.

**Palabras Clave:** Resonancia Magnética Nuclear, medios porosos, evaporación, RMN unilateral.

#### Referencias:

- [1] S. Godefroy, J.-P. Korb. Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in macroporous media. *Physical Review E*, **64**, 021605 (2001).
- [2] M.I. Velasco, E.V. Silletta, C.G. Gomez, M.C. Strumia, S. Stapf, G.A. Monti, C. Mattea, R.H. Acosta, *Langmuir*, **32**, 2067 (2016)
- [3] Yiotis, A. G. J. *Colloid Interface Sci.* **297**, 738 (2006).



# CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales

## 1er Encuentro Virtual

### 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Espectroscopía de ablación inducida por Láser (LIBS) como herramienta para detección de elementos en diferentes matrices.

Carlos Ararat-Ibarguen<sup>1,2,3\*</sup>, Andres Lucia<sup>1,2,3\*</sup>, Yenner Paul Gomez<sup>3</sup>, Carolina Corvalan Moya<sup>1,2,4</sup>, Rodolfo Pérez<sup>1,3,4</sup> y Manuel Iribarren<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>División Difusión, Comisión Nacional de Energía Atómica, CAC, CNEA. Av. del Libertador 8250, (C1429BNP) Bs As, Argentina.

<sup>2</sup>Universidad Nacional Tres de Febrero, CCP. B1674AHF, Caseros, Buenos Aires, Argentina. <sup>3</sup>Instituto Sabato, Centro Atómico Constituyentes, Universidad Nacional de General San Martín, Av. General Paz 1499, CP. 1650, San Martín - Buenos Aires, Argentina.

<sup>4</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CP. B1900AYB – Buenos Aires. Argentina. [ibarguen@cnea.gov](mailto:ibarguen@cnea.gov)

En este trabajo se presentará una breve introducción a la técnica, junto con un grupo de resultados obtenidos de diferentes estudios realizados por la *División Difusión, Gerencia de materiales del CAC-CNEA*, los cuales fueron hechos utilizando la técnica *Espectroscopia de Ablación Inducida por Láser (LIBS)* [1], principalmente para la obtención de perfiles de concentración (figura 1) en el estudio de fenómenos de difusión e interdifusión de diferentes especies, incluyendo el Hidrógeno, en diversas matrices de uso nuclear [2,3] (aleaciones base Zr, aceros, películas delgadas sobre sustratos de aluminio, etc). Las siguientes cualidades, escasa preparación superficial de las muestras, la capacidad de obtener mediciones de concentraciones del orden de los ppm, la posibilidad de trabajar en atmósferas controladas y no controladas, además, capaz de medir Hidrógeno y deuterio de manera directa [4] en concentraciones bajas (mediciones que suelen ser complejas y/o indirectas con otras técnicas); hacen que LIBS esté dentro del catálogo de “técnicas complementarias” para una variedad de estudios de caracterización. Dentro del proceso de aprendizaje y adquisición de habilidades en el manejo de técnica, se realizaron algunos trabajos aislados en otras áreas fuera de nuestro campo habitual de acción y cuyos resultados fueron relevantes [5].

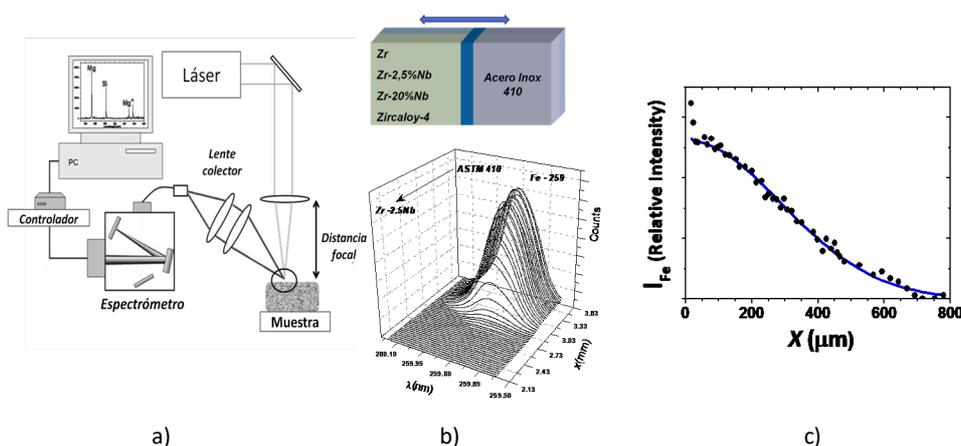


Figura 1. a) Equipo LIBS, b) línea de emisión de Fe en par de difusión, c) Perfil de concentración de Fe en Zr.

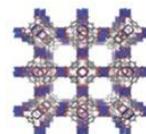
**Palabras Clave:** LIBS, Difusión en sólidos, materiales, caracterización.

#### Referencias.

- [1]. Mizlolek, V. Pallechi, i. Schechter. *Laser-Induced Breakdown Spectrometry*. Cambridge University Press, Cambridge – UK, (2008).
- [2]. C. Ararat-Ibarguen, R.A. Pérez and M. Iribarren. *Measurements of diffusion coefficients in solids by means of LIBS combined with direct sectioning*. Measurement 55 (2014), p 571–580. DOI: 10.1016/j.measurement.2014.06.009
- [3]. A. Lucia, M. Iribarren y C. Corvalán Moya. *Study of quick diffusion of Fe on  $\alpha$ -Zr by sectioning and LIBS techniques*. Journal of Materials Research and Technology, 9 (4) (2020), p7318–7326. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.04.063
- [4] R.A. Pérez, C. Ararat-Ibarguen, M. Iribarren. *H diffusion in excel measured by LIBS*. Journal of Nuclear Material, 55 (2020) 151985. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.151985
- [5]. D. Loponte, F. Ottalagano, M. Pérez, L. Malec, C. Ramos, P. Bozzano. *Cerámica mortuoria y paisajes sagrados en complejos cazadores-recolectores en la cuenca del Paraná, América del Sur*. Cambridge Archaeological Journal, (2019) 1–23. DOI: 10.1017/S0959774319000477



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Películas bioadhesivas con base en complejos inter-polímeros para liberación controlada de aciclovir

Johanna Valenzuela-Oses<sup>1</sup>, Álvaro Jiménez-Kairuz<sup>2</sup>, Mónica García<sup>2\*</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Farmacia y Bioquímica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM), Jr Puno 1002 ap. 4559 Lima, Perú.

<sup>2</sup>Departamento de Ciencias Farmacéuticas, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, y Unidad de Investigación y Desarrollo en Tecnología Farmacéutica (UNITEFA-CONICET), Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina.  
\*mgarcia@fcq.unc.edu.ar

Los films poliméricos constituyen una alternativa promisoriosa para el tratamiento tópico de diferentes enfermedades. Particularmente, los complejos interpolielectrolitos (CIPEF) entre quitosán (Ch) y hialuronato de sodio (NaH) presentan interesantes propiedades para la liberación controlada de fármacos. El objetivo de este trabajo fue obtener films con base en CIPEF compuestos por Ch y NaH para la vehiculización de aciclovir (ACI). Se evaluaron sus propiedades fisicoquímicas y farmacéuticas de relevancia con vistas a su aplicación en lesiones herpéticas de la piel. Los CIPEF en dispersión acuosa fueron obtenidos mediante el método de coacervación. Para ello, se prepararon, separadamente, una dispersión de Ch, una dispersión de NaH y una solución de ACI. Las dos últimas fueron incorporadas sobre la dispersión de Ch, bajo agitación vigorosa a 14000 rpm durante 15 min, en una proporción que neutralizó el 10 y el 50% de los equivalentes de grupos amino ionizables del Ch, respectivamente, dando lugar a la formación del CIPEF con la composición: Ch-ACI<sub>50</sub>-NaH<sub>10</sub>. Esos complejos se mantuvieron en dispersión y se liofilizaron para análisis posteriores. Los films fueron obtenidos utilizando el método de *casting*, utilizando glicerina como plastificante. Este compuesto se adicionó en una concentración final 2% p/v sobre la dispersión acuosa de los CIPEF; la mezcla se agitó hasta homogeneidad, se colocó en moldes de silicona y, luego, en estufa a 40°C hasta peso constante. Los CIPEF en dispersión se caracterizaron mediante medición de pH, DLS, DLE y estudios de desplazamiento iónico. Los CIPEF liofilizados se caracterizaron por DSC, TGA, XRPD y microscopía óptica; y los films mediante estudios de uniformidad de peso y contenido, hinchamiento, bioadhesión y liberación *in vitro*. Los CIPEF en dispersión presentaron pH = 4,19±0,01, tamaño de 834,3±59 nm y potencial zeta = 59,6±0,8 mV. El estudio de desplazamiento iónico mediante la adición de NaCl sobre las dispersiones de CIPEF produjo ligeros cambios de pH, mientras que adición de glucosa (un no electrolito) no generó cambios. Estos resultados indican que la interacción entre Ch y ACI es de naturaleza iónica, fuerte, pero reversible en condiciones fisiológicas. Las curvas de DSC y TGA indicaron ausencia de la fusión del ACI y alta estabilidad térmica del CIPEF, respectivamente. Por XRPD se evidenció que los CIPEF son sólidos amorfos y no presentaron el fenómeno de birrefringencia del ACI bajo la luz polarizada en el microscopio óptico, lo que indicó ausencia de ACI libre en los CIPEF. Los análisis de uniformidad de peso y contenido de los films mostraron mínima variabilidad entre las diferentes unidades de dosificación (discos de films de 6 mm de diámetro), lo que indicó un adecuado proceso de obtención de los films, homogeneidad en el secado y distribución uniforme, respectivamente. Los films presentaron propiedades bioadhesivas, alta capacidad de captura de fluidos con el consecuente hinchamiento del film y modularon la liberación de ACI. En resumen, los films obtenidos muestran propiedades prometedoras para su aplicación en lesiones herpéticas de la piel.

**Palabras Clave:** complejos interpolielectrolitos, quitosán, ácido hialurónico, interacción iónica

#### Referencias:

- Naseri-Nosar, M., & Ziora, Z. M. (2018). Wound dressings from naturally-occurring polymers: A review on homopolysaccharide-based composites. *Carbohydrate Polymers*, 189, 379-398.
- García, M. C., Aldana, A. A., Tártara, L. I., et al. (2017). Bioadhesive and biocompatible films as wound dressing materials based on a novel dendronized chitosan loaded with ciprofloxacin. *Carbohydrate polymers*, 175, 75-86.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



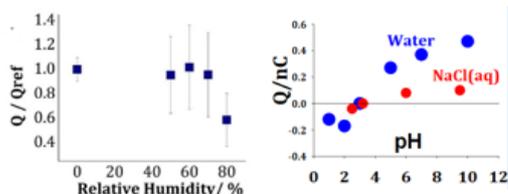
### Caracterización de superficies hidrofóbicas

Mariana D. Sosa<sup>1,2</sup>, M. Luz Martínez Ricci<sup>1,2</sup>, Leandro L. Missoni<sup>1,2</sup>, Daniel Murgida<sup>1,2</sup>, Antonela Cánneva<sup>3</sup>, Norma B. D'Accorso<sup>4,5</sup>, R. Martín Negri<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química-Física, FCEN, UBA, Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Instituto de Química-Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía, UBA - CONICET, Buenos Aires, Argentina. <sup>3</sup>YPF-Tecnología, CONICET, La Plata, Argentina. <sup>4</sup>Departamento de Química Orgánica, FCEN, UBA, Buenos Aires, Argentina. <sup>5</sup>Centro de Investigación de Hidratos de Carbono, UBA-CONICET, Buenos Aires, Argentina. marianasosa@qi.fcen.uba.ar

En este trabajo se mostrarán distintos abordajes para el estudio de superficies hidrofóbicas utilizando diversas técnicas de caracterización. Finalmente, se mostrarán los resultados que se obtuvieron empleando un método desarrollado en el grupo para el estudio de las propiedades triboeléctricas de superficies poliméricas hidrofóbicas.

En primer lugar, se prepararon superficies superhidrofóbicas –ángulo de contacto (WCA) > 150°– cuyo objetivo fue su implementación como membranas de separación petróleo-agua en la industria del petróleo [1,2]. En total se utilizaron SEM, TEM, FTIR, XPS, AFM y DRX de polvo como técnicas de caracterización estructural y WCA, flujo de petróleo, presión de agua máxima tolerada y eficiencia de separación de mezclas como caracterización de la performance como membranas de separación. En este trabajo se hará énfasis en el aporte realizado por cada una de dichas técnicas y cómo, finalmente, la estructura se correlaciona con las propiedades del material. En segundo lugar, se trabajó con un polímero comercial (Politetrafluoroetileno - Teflon) que tiene interesantes propiedades superficiales de hidrofobicidad y triboelectricidad. Esta última hace referencia a la electrificación que el material adquiere al ponerse en contacto con otro. Con esto en mente, se llevó a cabo un estudio que consta de un primer paso donde una gota de agua se electrifica al hacerla rodar sobre la superficie del polímero y un segundo paso donde se mide la carga adquirida. Para determinar la carga, la gota se recoge sobre un sensor que



detecta la carga con la que la gota abandona la superficie del Teflon. En los sensores se utilizaron distintos materiales, incluyendo las superficies basadas en los polímeros superhidrofóbicos desarrollados para los estudios con membranas. Se observó un decrecimiento de la electrificación del agua en cuando aumenta la humedad relativa del ambiente, aumenta la

fuerza iónica del agua o disminuye su pH. Más aún, se vio que el signo de la carga adquirida está correlacionado con el pH del agua y la electrificación vale cero cuando el pH es igual al pH de carga cero de la superficie. La figura 1 muestra algunos resultados obtenidos. Las mediciones realizadas con este sistema permitieron desarrollar un modelo teórico para este proceso [3] y actualmente se está construyendo, con la empresa LifeSI (Argentina), un equipo con un principio de funcionamiento basado en los estudios previos que permitirá medir el pH de carga cero de un polímero hidrofóbico, sus propiedades triboeléctricas y propiedades del agua utilizada (u otros líquidos).

**Palabras Clave:** hidrofobicidad, superficies, membranas, triboelectricidad, polímeros.

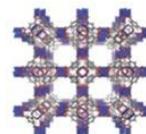
#### Referencias y agradecimientos:

- [1] M.D. Sosa, G. Lombardo, G. Rojas, M.E. Oneto, R.M. Negri, N.B. D'Accorso, Superhydrophobic brass and bronze meshes based on electrochemical and chemical self-assembly of stearate, *Applied Surface Science*. 465 (2019) 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.116>.
- [2] M.D. Sosa, A. Canneva, A. Kaplan, N.B. D'Accorso, R.M. Negri, From superhydrophilic to superhydrophobic polymer-nanoparticles coated meshes for water-oil separation systems with resistance to hard water, *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 194 (2020) 107513. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107513>.
- [3] M.D. Sosa, M.L. Martínez Ricci, L.L. Missoni, D.H. Murgida, A. Cánneva, N.B. D'Accorso, R.M. Negri, Liquid-polymer triboelectricity: chemical mechanisms in the contact electrification process, *Soft Matter*. (2020). <https://doi.org/10.1039/D0SM00738B>.

Se agradece a la Dra. María Claudia Marchi (Centro de Microscopías Avanzadas) por las imágenes de microscopía SEM y al Dr. Leonardo Lizarraga (CIBION) por los estudios de AFM.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Reforzamiento de un biomaterial de empaque polisuccinimida-almidón mediante entrecruzamiento con microcelulosa

María Hernández-González<sup>1</sup>, Ana M. Rodríguez-Hernández<sup>2</sup>, Francisco Hernández-Centeno<sup>1</sup>, Haydee Y. López-De La Peña<sup>1</sup>, Ania G. Isidro-Luis<sup>1</sup> y Ana M. Ángel-Sanchez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Saltillo, Coahuila, México. <sup>2</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Saltillo, Coahuila, México. [maryhg1214@gmail.com](mailto:maryhg1214@gmail.com)

En la actualidad, el uso de biomateriales para el envasado activo de alimentos ha ganado importancia debido al impacto medioambiental que se ha generado con el uso excesivo de plásticos derivados del petróleo. El principal desafío de los materiales de base biológica es equiparar las propiedades mecánicas y de barrera que ofrecen los sintéticos, ya que su desempeño en general es inferior. Por ello se han buscado opciones, también en base orgánica, para reforzar estos productos y que su resistencia mecánica mejore, para ello, la microcelulosa derivada de diferentes fuentes ha sido entrecruzada exitosamente en diversos biopolímeros brindando con ello flexibilidad y resistencia a diferentes productos utilizados en las áreas biomédicas, cosméticas, alimentarias, entre otras.

El objetivo de este trabajo es desarrollar un proceso orientado a mejorar el desempeño mecánico de un biomaterial (Polisuccinimida-almidón) incrustando un relleno de base biológica, microcelulosa, obtenido para fibras de lechuguilla.

El proceso de entrecruzamiento se llevó a cabo en un micro-extruder marca Xplore variando las proporciones de los materiales base (polisuccinimida (PSI), almidón (S), microcelulosa (MC) y aceite esencial de orégano (AEO) diluido en glicerol al 10%). A continuación, se realizó un moldeo adicional en un Equipo de moldeo Xplore para la obtención de las probetas que fueron evaluadas en cuanto a su desempeño mecánico de acuerdo con las normas ASTM D638, D5034, E790 y D2240. Los experimentos se diseñaron en bloques aleatorios y los resultados se sometieron a un ANOVA y pruebas de Tuckey ( $P < 0.05$ ).

A partir de las diferentes formulaciones probadas, la identificada como M4 consistente en una proporción 1: 1: 1: 1.5 de PSI: S: MC: AEO, fue la que presentó el mejor desempeño mecánico con una resistencia a la tensión de 0.36 MPa, 13.70% de alargamiento a la rotura, 0.75 MPa de esfuerzo de flexión, este valor es superior a otros reportados con entrecruzamiento de otras fibras vegetales mediante termoconformado, lo que indica que la extrusión permite una mejor integración durante la mezcla. En cuanto al parámetro dureza, se reportó 71.2 D shore, este elevado valor se atribuye a los vínculos establecidos entre los materiales, así como a la cohesión, dichas interacciones no interfieren de manera negativa con el parámetro flexibilidad, por lo que la inclusión de la microcelulosa al polímero PSI-S-AEO, resultó eficiente para presentar un desempeño mecánico adecuado.

**Palabras Clave:** Entrecruzamiento, biomaterial, polisuccinimida, microcelulosa, propiedades mecánicas.

#### Referencias y agradecimientos:

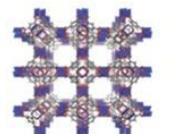
Méndez K. C., Caicedo M.L., Bedoya S.M., Ríos A. Zuluaga R., Giraldo, D. P., (2014); Tendencias investigativas de la nanotecnología en empaques y envases para alimentos: Revista Lasallista de Investigación. Corporación Universitaria Lasallista Antioquia, Colombia. Vol.11, núm. 2, pp. 18-28.

Contreras M.F., Hormaza W.A., Marañón A. (2009); Fractografía de la fibra natural extraída del Finque y de un material compuesto reforzado con tejido de fibra de Finque y matriz resina poliéster. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales Universidad Simón Bolívar (Venezuela), p 57-67.

Los autores agradecen las facilidades otorgadas por el "Laboratorio de Ensayos Físico-mecánicos" del Centro de Investigación en Química Aplicada, en Saltillo, Coahuila México.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Determinación de la estructura interna de membranas mediante ensayos de permeabilidad.

Rodrigo A. Demoor, Adrián P. Cisillino y J. Pablo Tomba

Instituto de Ciencia y Tecnología en Materiales (INTEMA-CONICET), Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.  
[rodrigo.demoor@hotmail.com](mailto:rodrigo.demoor@hotmail.com)

Una celda de permeabilidad se utiliza para establecer una propiedad de barrera global de los materiales, como es la permeabilidad (o difusividad). Es un ensayo importante en materiales utilizados en packaging compuestos por una matriz polimérica y rellenos con nanoarcillas que actúan como barreras a la difusión. La particularidad de estos materiales es que la disposición espacial y la fracción volumétrica de los nano-rellenos modificarán su efectividad.<sup>[1]</sup>

La señal típica de este ensayo representa al flujo difusivo que atraviesa la membrana utilizada como muestra, la cual aumenta con el tiempo hasta alcanzar un valor constante (estado estacionario), del que se calcula la permeabilidad. Este valor representa la permeabilidad global del material, pero no da información de su estructura interna. Se realizaron simulaciones para comprender si la curva de flujo en su totalidad brinda información del interior de la muestra. En la Figura 1 (A) se presentan simulaciones de distintas membranas, donde las regiones grises y azules poseen distintas difusividades locales, asociadas, por ejemplo, a un distinto ordenamiento de obstáculos.

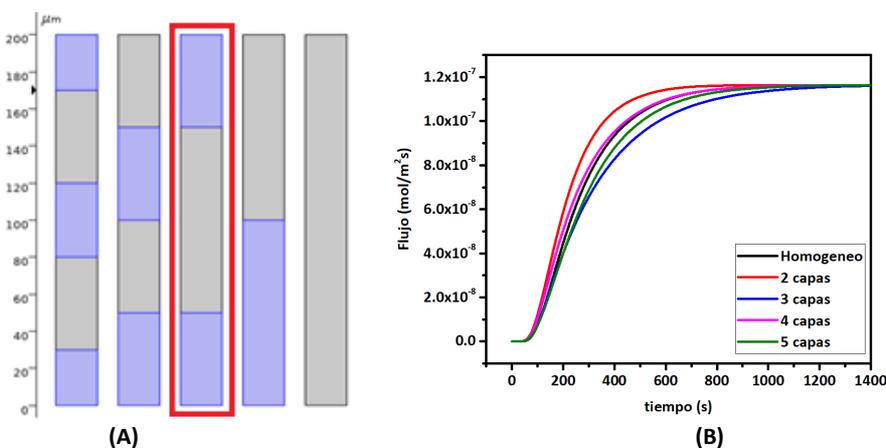


Figura 1. (A) Esquema representativo de las membranas. (B) Evolución del flujo difusivo en el tiempo.

Estas membranas se diseñaron con la misma permeabilidad global efectiva, de modo que produzcan un flujo estacionario idéntico, tal cual se observa en las simulaciones. Sin embargo, se ve la evolución del flujo difusivo de cada una es diferente, llegando a la saturación a distintos tiempos (Fig. 1(B)). La membrana marcada en rojo de la Figura 1 (A) representa el caso asimilable a una membrana nano reforzada extrudada. Los esfuerzos de corte que se producen entre los extremos de la membrana y la boquilla alinean las arcillas de forma perpendicular al flujo reduciendo considerablemente su permeabilidad. En el centro, en cambio, las arcillas se distribuyen al azar y su difusividad es mayor.

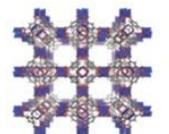
Estos resultados permiten observar que la cantidad de capas y la forma en que estas se ordenan afectan la evolución de la difusión en el estado transitorio, frecuentemente omitida en ensayos de permeabilidad típicos. Se propone investigar cómo usar esta información con el fin de obtener información sobre la estructura interna de una membrana, por ejemplo, la distribución de orientaciones de obstáculos.

**Palabras Clave:** Difusión, Permeabilidad, Membrana, Laminado, Multicapa.

**Referencias y agradecimientos:** [1] M. Dondero, J. P. Tomba, A. P. Cisillino, J. Memb. Sci. 2016, 514, 95.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de nanocompuestos de uso ambiental formados por nanopartículas de hierro cerivalente inmovilizadas en alginato

Fabiana E. García<sup>1\*</sup>, Marguerite Parnis<sup>2</sup>, Nahuel Montesinos<sup>1</sup> y Natalia Quici<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro Atómico Constituyentes (CNEA, CONICET), Av. Gral. Paz 1499, B1650LWP, San Martín, Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 240 Avenue du Professeur Emile Jeanbrau, 34090, Montpellier France. \*fabielenagarcia@gmail.com.

La formación de nanocompuestos (NCs) por inmovilización de nanopartículas de hierro cerivalente (FeNPs) en soportes poliméricos adecuados, es una vía para facilitar su uso en el tratamiento de contaminantes acuosos en sistemas de flujo continuo. En los últimos años, se probaron gran cantidad de soportes sintéticos y de origen natural [1], siendo particularmente atractivo el uso de biopolímeros como alginato (AL) [2,3], capaz de formar hidrogeles de diversa morfología (lechos porosos, membranas, etc.). En el siguiente trabajo se presenta la caracterización de NCs desarrollados para uso ambiental mediante la inmovilización de FeNPs en AL empleando las siguientes técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman.

#### Síntesis de NCs

En la síntesis se usaron dos tipos de FeNPs comerciales provistas por la empresa Nanoiron s.r.o.: NSTAR, en polvo y con una densa capa de magnetita externa y N25, en suspensión acuosa y con una capa externa de magnetita porosa e irregular). Ambas fueron inmovilizadas en alginato de sodio (Kelkosol provisto por la empresa Keltone). En el procedimiento de síntesis se utilizaron 20 g/L de alginato de sodio (NaAL), como precursor y CaCl<sub>2</sub> 1,6 M como coagulante, ambos en solución acuosa. Se obtuvieron esferas milimétricas conteniendo 50% de FeNPs, que se conservaron en atmósfera inerte durante 4 h, y luego fueron lavadas y preservadas en agua milliQ desoxigenada hasta su uso.

#### Técnicas de caracterización aplicadas

**SEM.** Se utilizó esta técnica para observar la estructura de los NCs. Las muestras fueron liofilizadas y metalizadas previamente a la medición para obtener un mejor contraste de imagen.

**DRX.** Se confeccionaron difractogramas para identificar las fases cristalinas presentes en los NCs. Las muestras fueron previamente secadas al vacío y posteriormente molidas para su medición.

**Raman.** Esta técnica se utilizó para la identificación y cuantificación de las especies químicas presentes en las muestras.

#### Resultados

**SEM.** El análisis por SEM de las esferas sugirió la presencia de agregados micrométricos de las nanopartículas de FeNPs. Además, indicó que el grado de aglomeración de las nanopartículas depende del tipo de FeNPs empleadas en la síntesis, siendo mayor la aglomeración en el caso de las NSTAR.

**DRX y espectroscopía Raman.** Estos análisis confirmaron que en NSTAR@AL y N25@AL se conserva  $\alpha$ -Fe como fase principal y presencia de magnetita. Además, se evidenció la presencia de lepidocrocita para el caso de N25@AL.

#### Referencias:

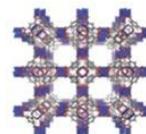
<sup>1</sup> B. I. Kharisov, H. V. Rasika Dias, O. V. Kharissova, V. Manuel Jiménez-Pérez, B. Olvera Pérez and B. Muñoz Flores, Iron-containing nanomaterials: Synthesis, properties, and environmental applications, 2012, 9325–9358.

<sup>2</sup> A. N. Bezbaruah, S. rajangpan, B. J. Chisholm, E. Khan, J. J. Elorza Bermudez, J. Hazard. Mater., 2009, 166, 1339.

<sup>3</sup> J.-F. Huang, Y.-T. Li, J.-H. Wu, P.-Y. Cao, Y.-L. Liu, G.-B. Jiang, Carbohydr. Polym., 2016, 146, 115.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Síntesis y caracterización de materiales híbridos de alginato para la eliminación de contaminantes en solución acuosa

Angie E. Orduz, Yanet Mayer, Marina Domínguez, Mariana Etcheverry, Carolina Waiman y Graciela Zanini

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

El alginato de sodio (ALG) es un biopolímero ampliamente utilizado en aplicaciones biomédicas<sup>1</sup>, sin embargo, últimamente varios estudios han mostrado su potencial para ser utilizado en la eliminación y adsorción de contaminantes en solución acuosa mediante la síntesis de materiales híbridos<sup>2</sup>. Estos materiales pueden sintetizarse incluyendo diferentes sólidos, los cuales están relacionados al tipo de contaminante que se desea remover y a sus diferentes aplicaciones. En este trabajo, se presenta la caracterización de materiales híbridos en forma de perlas, constituidos por alginato y diferentes sólidos (montmorillonita (MMT), carbón activado (CA) y Boehmita (BH)) con el objetivo de identificar similitudes y diferencias entre ellos.

La síntesis de las perlas se realizó partiendo de una solución de ALG al 1% p/v en NaCl 0,01 M. Una vez disuelto el ALG, se le adicionó el sólido de interés (MMT, CA, BH, MMT modificada con aminopropiltriethoxi silano y el colorante rosa de bengala: MMT-APTES-RB, o BH modificada con el colorante riboflavina fosfato: BH-RP) en agitación constante hasta lograr una completa homogenización. Luego, con una micropipeta se dejó caer gota a gota la mezcla homogénea sobre una solución de CaCl<sub>2</sub> 0,1 M formando las perlas. Estos materiales híbridos de alginato de sodio fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio EVO 40-XVP equipado con detección secundaria de electrones. Las perlas con MMT y CA fueron evaluadas con dos métodos de secado: a 30° C en estufa y liofilizadas a una presión de 0,060 mmHg durante 72 horas. A través de SEM se determinó que, en los materiales liofilizados, la presencia en común de ALG mostraba una morfología tipo canal en el interior de las perlas, a diferencia de las perlas secadas en estufa en las cuales se observó un colapso en su estructura.

Las perlas MMT-APTES-RB y BH-RP húmedas, se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Vis para sólidos (reflectancia difusa) y espectroscopía de fluorescencia, con el fin de evaluar las propiedades fotofísicas de los colorantes dentro de las mismas. Para ello se utilizó el espectrofotómetro 24 Shimadzu UV-2401 PC, de doble haz con esfera integradora (para sólidos) con dos lámparas como fuente de radiación: 50W halógena y de deuterio. Los espectros de fluorescencia se hicieron a través de un espectrofluorómetro FluoroMax-4 Horiba a una  $\lambda_{exc}$  = 530 nm y 450 nm para las perlas con RB y RP respectivamente. A partir de estas dos técnicas, se pudo observar que ambos colorantes conservan sus propiedades fotofísicas dentro de la matriz de alginato de sodio. Por otro lado, las perlas húmedas de BH-RP se caracterizaron también a través de microscopía confocal de barrido láser (CLSM) ( $\lambda_{exc}$  476 nm) en donde se observa que la RP dentro de la perla conserva sus propiedades fluorescentes y que se encuentra homogéneamente distribuida en el material.

La caracterización a través de Fotografía digital con microscopio USB se implementó para las perlas con MMT, BH-RP y CA usando un Microscopio digital Bothwinner modelo S02. De estas fotografías, se pudo determinar el tamaño, la forma de las perlas y la homogeneidad de aquellas que incluyen a los colorantes como parte del material. Además, en el caso del material híbrido sólo de ALG con MMT, permitió estudiar la cinética de adsorción del colorante verde brillante (VB) en el interior de la perla, se pudo observar que el VB primero se adsorbe en la superficie de la perla y difunde hacia el interior de esta siguiendo un frente de adsorción. Gracias a la fotografía digital se logró medir parámetros cinéticos usados por el modelo de *shrinking core*.

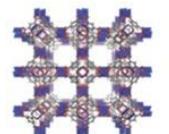
**Palabras Clave:** materiales híbridos, alginato, biopolímero, sólidos inorgánicos.

#### Referencias

1. Lee, K. Y. & Mooney, D. J. Alginate: Properties and biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* **37**, 106–126 (2012).
2. Domínguez, M. A., Etcheverry, M. & Zanini, G. P. Evaluation of the adsorption kinetics of brilliant green dye onto a montmorillonite/alginate composite beads by the shrinking core model. *Adsorption* **25**, 1387–1396 (2019)



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

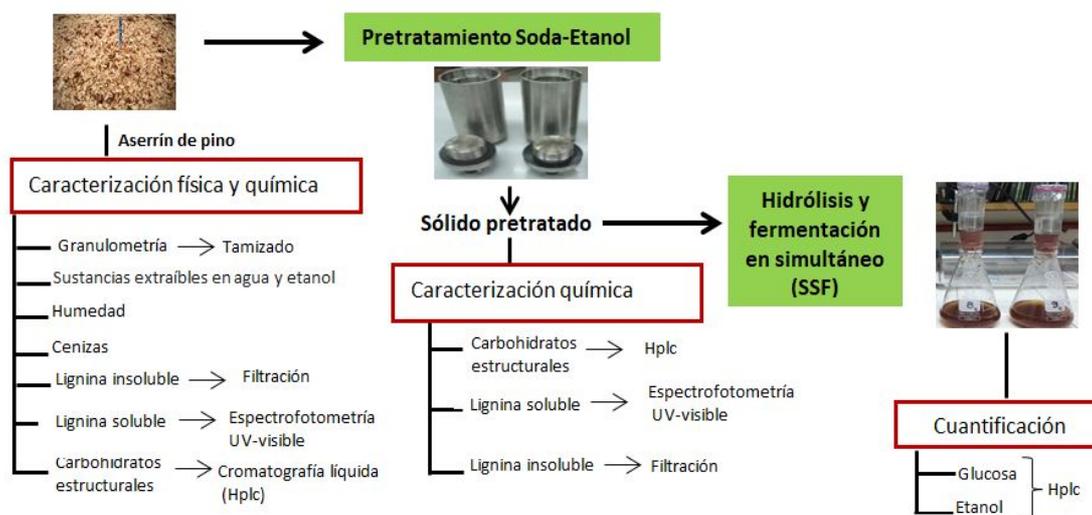


### Caracterización del aserrín y materiales intermedios para la obtención de bioetanol de 2G

Carolina M. Mendieta, Julia Kruyeniski, Camila M. Imlauer, Fernando E. Felissia y Cristina M. Area

IMAM, UNaM, CONICET, FCEQYN, Programa de Celulosa y Papel (PROCYP), Misiones, Argentina, Félix de Azara 1552, Posadas, Argentina. [caroo.mendieta@gmail.com](mailto:caroo.mendieta@gmail.com)

Este trabajo tiene como objetivo la caracterización del aserrín de pino (pre y post pretratamiento) para la producción de bioetanol de segunda generación (2G). Este proceso incluye: pretratamiento, hidrólisis y fermentación. El aserrín de pino se sometió a un pretratamiento *organosolv* alcalino bajo las siguientes condiciones: relación licor / madera (L: W = 5,44: 1), temperatura máxima (170°C), tiempo hasta la temperatura máxima (60 min), relación EtOH / H<sub>2</sub>O (% v / v) = 35/65, NaOH (% m / m) = 23,3; t (min) = 140. El material sólido resultante se sometió a hidrólisis y fermentación en simultáneo (SSF). El proceso SSF se llevó a cabo en un Erlenmeyer de 200 ml utilizando 1% celulosa hidrolizable (porcentaje sobre materia seca) suspendida en 50 ml de citrato de sodio 0,05 M (pH = 5), 40 ml de agua destilada, 10 ml de inóculo de levadura *Saccharomyces cerevisiae*, 0,028 ml de surfactante, 0,276 ml de enzima *Cellic Ctec 2*, 0,5 g/L de extracto de levadura y 1 g/L de peptona totalizando 100 ml. Se logró la caracterización de la materia prima (aserrín antes del pretratamiento y material sólido resultante del pretratamiento), utilizando normas del Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) como se observa en la figura 1.



**Fig. 1. Caracterización materiales e hidrolizados para la producción de bioetanol 2G**

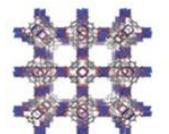
**Fig. 1. Caracterización materiales e hidrolizados para la producción de bioetanol 2G**

Los principales componentes del aserrín son: glucanos (~40%) y lignina (~30%). Para el sólido pretratado se obtuvo la siguiente composición química (expresada como % sobre material seco): 80,18 glucanos, 7,20 xilanos, 0,29 galactanos, 8,40 mananos, 3,67 lignina. Con dicho material, a las 49 horas del proceso SSF se obtuvo ~100% de rendimiento de etanol.

**Palabras claves:** aserrín de pino, caracterización, pretratamiento, SSF, bioetanol.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Diseño y caracterización de plataformas de sensado nanoestructuradas para el estudio de procesos de adhesión celular

Victoria Guglielmotti y Diego A. Pallarola

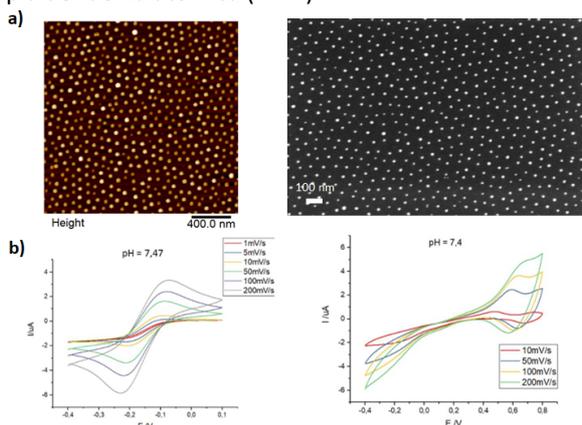
Instituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de General San Martín, Av. 25 de mayo y Francia, San Martín, 1650, Argentina.

\*email del autor que presenta: [vguglielmotti@unsam.edu.ar](mailto:vguglielmotti@unsam.edu.ar)

El desarrollo de herramientas de diagnóstico basadas en la interacción de células con superficies requiere la comprensión de las interacciones de reconocimiento y adhesión célula-célula y célula-matriz extracelular. Su estudio es de fundamental importancia para muchas condiciones fisiológicas y fisiopatológicas tales como la angiogénesis, enfermedades autoinmunes y la metástasis del cáncer.

Los dispositivos basados en el registro de la impedancia electroquímica han demostrado gran potencial para el estudio de eventos de adhesión celular. Entre sus ventajas podemos mencionar su capacidad de análisis en forma instantánea, no invasiva y libre de marcadores.

Nuestro enfoque se basa en el desarrollo de plataformas nanoestructuradas capaces de imitar distintas propiedades del entorno celular para ser utilizados en aplicaciones biomédicas y dispositivos de diagnóstico. El comportamiento celular depende fuertemente de la rigidez del sustrato, por lo tanto, resulta esencial contar con electrodos de rigidez variable. Para ello desarrollamos sustratos conductores basados en películas delgadas de grafeno depositadas sobre hidrogel de polidimetilsiloxano (PDMS). Se presentan resultados correspondientes a su caracterización electroquímica mediante técnicas de voltametría cíclica utilizando diferentes sondas redox. Estos estudios demostraron la unión exitosa entre grafeno y PDMS. Por otro lado, las células pueden percibir y responder a características externas de su entorno en la escala nanométrica con notable sensibilidad. Los electrodos con un posicionamiento geométricamente controlado de nanopartículas proveen una distribución homogénea de ligandos adhesivos y permiten estudiar eventos de adhesión celular en la nanoescala. Mediante técnicas de litografía de contacto por luz en el rango UV y litografía de micelas de copolímero en bloque se fabricaron microelectrodos nanoestructurados para sensar electroquímicamente la adhesión celular. Se presentan resultados correspondientes a su caracterización fisicoquímica por técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).



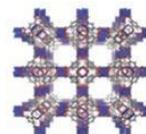
**Figura 1.** (a) Caracterización por SEM y AFM de microelectrodos de AuNP-ITO (b) Caracterización electroquímica de electrodos de grafeno.

**Palabras Clave:** Sensores electroquímicos, adhesión celular, nanoestructuras.

**Referencias y agradecimientos:** - Prof. Dr. Kannan Balasubramanian, departamento de Micro & Nano Analytical Sciences de la Universidad Humboldt (Berlín, Alemania) - Prof. Joachim P. Spatz, Departamento de Biofísica Celular del Max-Planck-Institute for medical research (Stuttgart, Alemania).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Técnicas combinadas de microscopía óptica y electrónica para la determinación morfológica de nanocelulosa de aserrín de pino

Giselle González\*, Nanci Ehman, María E. Vallejos, Fernando E. Felissia, María C. Area

IMAM, UNaM, CONICET, FCEQYN, Programa de Celulosa y Papel (PROCYP), Félix de Azara 1552, Posadas, Misiones, Argentina  
[\\*gi.gonzalez.93@gmail.com](mailto:gi.gonzalez.93@gmail.com)

Las suspensiones de nanocelulosa y particularmente las de celulosa microfibrilada (CMF) se obtienen a partir de pulpas celulósicas sometidas a tratamientos mecánicos, produciendo una reducción en tamaño de las fibras que componen el material lignocelulósico. La CMF está compuesta por elementos estructurales (fibras, fibrilas, nanofibrilas, finos, etc) de amplia relación de aspecto, cuyas dimensiones se distribuyen en rangos nanométricos y micrométricos.

El objetivo de este trabajo fue identificar las fracciones que pueden ser observables y medibles en microscopía, empleando instrumentos ópticos y electrónicos. Para ello se obtuvieron suspensiones de CMF a partir de pulpas de pino, eucaliptos y bagazo de caña de azúcar, los cuales fueron procesados mediante fibrilación utilizando molino PFI (a 100.000 rev) y homogeneizador de alta presión (15 pasadas, 700 bar). Las suspensiones resultantes fueron caracterizadas empleando diferentes instrumentos de microscopía: microscopio óptico (MO), microscopio electrónico de barrido de escritorio (D.SEM) y de alta resolución (SEM) y microscopio electrónico de transmisión (TEM). Las imágenes obtenidas fueron procesadas mediante software ImageJ donde se midieron los anchos de las fibrilas nítidas.

La distribución de frecuencias relativas del total de mediciones se presenta en la Figura 1. Se observó que la fracción de fibras y finos (anchos mayores a 1000 nm) pudo ser medida por microscopía óptica en un rango de 590 a 2480 nm, mientras que las microfibrillas y nanofibrilas (anchos menores a 1000 nm) fueron identificadas por las técnicas electrónicas, con anchos entre los 2-45 nm para TEM, 13- 94 nm para SEM y 33-209 nm para D.SEM.

Los resultados obtenidos muestran que para lograr una adecuada y completa caracterización de los diámetros de CMF, es necesario encontrar un método sencillo de fraccionamiento y utilizar técnicas que permitan la combinación de los instrumentos de microscopía.

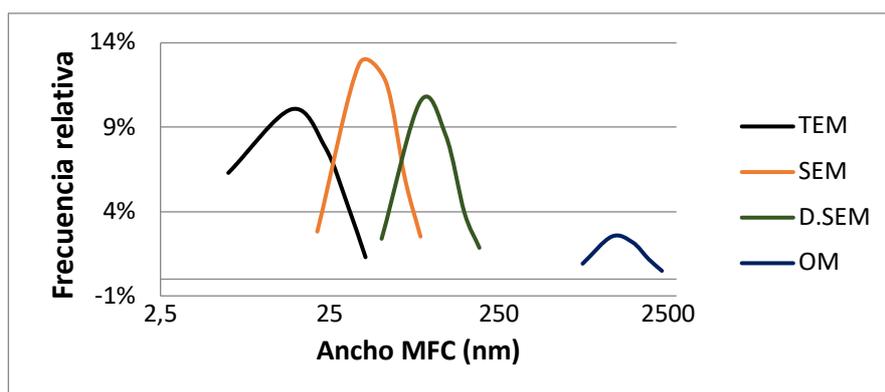


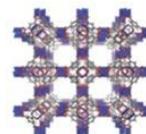
Figura 1. Distribución de ancho de partícula de CMF por diferentes técnicas (eje de anchos en escala logarítmica)

**Palabras Clave:** Celulosa Microfibrilada; Microscopía Electrónica de Barrido; Microscopía Electrónica de Transmisión; Microscopio óptico

**Agradecimientos:** a la Universidad Nacional de Misiones (UNaM), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), al Laboratorio de Productos Forestales (LPF) y Universidad de Concepción de Chile, a la Universidad Federal de Paraná y Laboratorio de Nanotecnología de Brasil y al proyecto NANOCELIA "Transferencia Tecnológica de Aplicaciones de Nanocelulosa en Iberoamérica" de la red CYTED.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de estructuras 3D de fibroína de seda y nanopartículas magnéticas como biomaterial para regeneración ósea

Florencia Zabaleta y Valeria E. Bosio

BIOMIT (Laboratorio de Biomateriales e Ingeniería de Tejidos) – CINDEFI (Centro de Biotecnología Aplicada) CONICET CCT-La Plata – UNLP (Universidad Nacional de La Plata). La Plata, Argentina. vbosio@quimica.unlp.edu.ar

En los últimos años se ha incrementado la utilización de biopolímeros naturales, tales como la proteína fibroína de seda (SF) aislada de la especie del gusano *Bombyx mori*, en la fabricación de estructuras para la promoción de procesos de diferenciación celular y regeneración de tejidos [1].

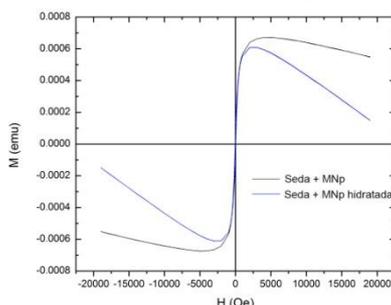
Con el fin de desarrollar estructuras 3D de andamiaje celular (*scaffolds*) para la reconstrucción de tejido óseo a partir de impulsos magnéticos, en este trabajo se sintetizaron y caracterizaron sistemas híbridos a base de SF natural reconstituida en presencia de nanopartículas de hierro magnéticas (MNp).

Los *scaffolds* se sintetizaron por *salt leaching* (analizando diferentes pHs) y gelificación con glicerol para evaluar el proceso de liofilización y posteriormente su rehidratación. En ambos casos las MNp se incorporaron mediante procesos de deposición.

Los sistemas híbridos se evaluaron a través de la observación por microscopía electrónica de barrido (SEM) y se estudiaron las propiedades magnéticas a partir de diferentes ensayos mediante un Magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

Los resultados de SEM mostraron una distribución homogénea de poro, con un tamaño medio de  $340 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ , particularmente a pH 6. El procedimiento realizado a pH 8 brindó un sistema no homogéneo y a pH 5, no se observó la formación de poros.

En una primera instancia, se determinó que la solución de MNp previamente sintetizadas para la construcción de los *scaffolds* estaba formada por magnetita y maghemita, y la medida del momento magnético de los *scaffolds* reveló el efecto diamagnético de la SF. La figura 1 muestra un comportamiento magnético diferente a altos campos para los *scaffolds* liofilizados y rehidratados debido a la contribución diamagnética adicional del agua. Sin embargo, la región a bajos campos, es igual para ambos. A partir de estos resultados se puede deducir que la hidratación no modificó el estado de interacción entre MNp, por lo que no se modificó la susceptibilidad de la componente magnética presente en el híbrido.



**Figura 1.** Comportamiento de los *scaffolds* liofilizados y posteriormente hidratados

La caracterización de los *scaffolds* híbridos a base de SF y MNp mostraron la posibilidad de estas matrices para ser cargadas magnéticamente sin afectar la estructura 3D original y se los podría considerar para su evaluación como estructuras susceptibles a estímulos magnéticos para regeneración de tejido óseo.

**Palabras Clave:** Biomateriales, Fibroína de seda, Nanopartículas magnéticas, Regeneración ósea

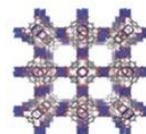
#### Referencias y agradecimientos:

[1]. Huang W.; Ling S.; Li C.; Omenetto F.G.; Kaplan D.L. Chem Soc Rev. (2018) 47(17):6486-6504.

Proyectos ANPCyT, PICT 2015/2865; PIDDEF 15/16. Profesor Ben Maoz (Tel Aviv University); Profesor Francisco Sánchez, Profesor Gustavo Paskevich (IFLP, CONICET – UNLP).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de productos lignocelulósicos obtenidos a partir de residuos de poda de vid empleando FTIR-ATR y MO

María Carolina Giaroli<sup>1,2</sup>, Andrés Eduardo Ciolino<sup>3,4</sup> y Mario Daniel Ninago<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Cuyo. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria (FCAI-UNCuyo), San Rafael, Argentina. <sup>2</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), CABA, Argentina. <sup>3</sup>Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI-CONICET), Bahía Blanca, Argentina. <sup>4</sup>Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur (DIQ-UNS), Bahía Blanca, Argentina. [cgiaroli@fcai.uncu.edu.ar](mailto:cgiaroli@fcai.uncu.edu.ar)

Los productos lignocelulósicos se caracterizan por ser biopolímeros que se encuentran presentes en vegetales y conforman su pared celular. En particular, la lignina y la celulosa contienen grupos hidroxilo y alcoxilo reactivos, que pueden usarse para su funcionalización química y transformarlos en componentes retardantes de llama, antioxidantes, agentes nucleantes y compatibilizantes de fibras naturales, entre otros<sup>1</sup>. Además, esta funcionalidad química los convierte en excelentes candidatos para el desarrollo de nuevos materiales, ya sea a través de mezclas con otros biopolímeros o mediante la combinación con distintos tipos de rellenos orgánico-inorgánicos<sup>2</sup>. En las últimas décadas, el impacto que producen los procesos industriales sobre los recursos naturales ha generado políticas enfocadas al cuidado del medio ambiente y el empleo de sus residuos como materia prima, lo que permitiría revalorizar recursos de escaso valor económico contribuyendo al desarrollo de materiales más amigables con el medio ambiente. Por ejemplo, según datos reportados por el Instituto Nacional de Vitivinicultura, en 2018 Argentina registró un total de 218.233 ha de vid implantadas, de las cuales el 70,1 % se encuentran en la provincia de Mendoza<sup>3</sup>. La poda balanceada de la planta de vid resulta indispensable para mantener una relación óptima entre el crecimiento vegetativo y la producción a efectos de garantizar un crecimiento adecuado de los frutos para la próxima temporada productiva. En consecuencia, cada 10 kg de uva cosechada se genera aproximadamente 1 kg de madera de poda y, de este residuo, aproximadamente el 20 % de su masa seca corresponde a lignina, convirtiéndose en una fuente potencial para la recuperación de lignina y celulosa.

En este trabajo se llevó a cabo la extracción y caracterización de productos lignocelulósicos obtenidos a partir de residuos de poda de vid provenientes de la provincia de Mendoza. Se eligió la variedad Cabernet Sauvignon de la especie *Vitis vinífera* L, la cual presenta cepas de gran ramificación. Para la extracción, se empleó la metodología reportada por Manara y colaboradores (2014)<sup>4</sup>. Inicialmente, se realizó un pre-tratamiento del residuo de poda molido (<1 mm) con una mezcla de ácido fórmico/ácido acético/agua, manteniendo una relación líquido:sólido de 25:1 a 50 °C. El precipitado obtenido fue lavado con agua acidificada y liofilizado para su posterior caracterización. Mediante microscopía óptica (MO) y el uso del software de licencia gratuita *ImageJ*, se determinó que los productos obtenidos presentaron tamaños promedio de partícula menores a 3 micrones y la presencia de aglomerados de mayor tamaño. A partir de ensayos de espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier operado en modo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) se detectaron bandas de absorción presentes en la lignina, tales como grupos -OH, C-H y bandas de vibración del enlace C=C. Asimismo, se detectaron señales correspondientes a los estiramientos de los grupos >CO y >C=C, la deformación del enlace -CH<sub>2</sub> y señales de C-O y C-C presentes en la celulosa. Los resultados preliminares obtenidos, confirmaron que es posible obtener productos lignocelulósicos a partir de residuos de poda de vid, los cuales podrían emplearse para el desarrollo de materiales compuestos de origen renovable.

**Palabras Clave:** Residuos de poda - lignina - celulosa - FTIR-ATR.

#### Referencias.

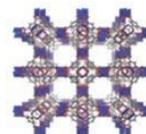
1. Feldman, D. (2016). *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 53(6), 382–387.
2. Murariu, M., & Dubois, P. (2016). PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 17–46.
3. Instituto Nacional de Vitivinicultura, INV (2019). Evolución de superficie de vid Mendoza por zona productiva.
4. Manara, P., Zabaniotou, A., Vanderghem, C., & Richel, A. (2014). *Catalysis Today*, 223, 25–34.

#### Agradecimientos.

Los autores agradecen a la FCAI-UNCUYO, CONICET y PLAPIQUI por la ayuda económica e institucional que hizo posible la realización de este trabajo.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Propiedades vibracionales y electrónicas del alcaloide *N*-metilcitisina: un estudio experimental y teórico.

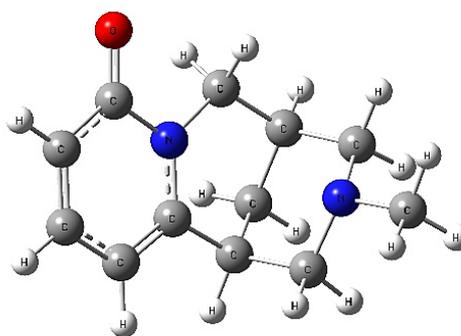
Fanny C. Alvarez Escalada<sup>1</sup> y Ana E. Ledesma<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento Académico de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnologías, Universidad Nacional de Santiago del Estero (FCEyT-UNSE), Santiago del Estero, Argentina. <sup>2</sup>Centro de Investigación en Biofísica Aplicada y Alimentos (CIBAAL-UNSE-CONICET), Santiago del Estero, Argentina. [fannyalvarezescalada@gmail.com](mailto:fannyalvarezescalada@gmail.com)

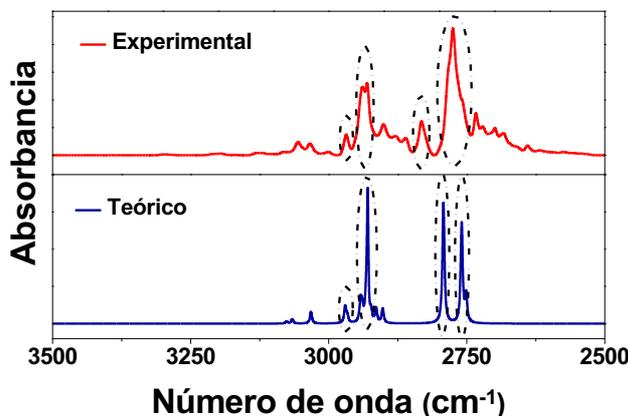
En este trabajo se presenta un estudio experimental y teórico, combinando cálculos computacionales con medidas espectroscópicas (*FTIR* y *UV-Visible*), a fin de mejorar la comprensión de las propiedades estructurales; electrónicas y vibracionales de *N*-metilcitisina (*Figura n°1*), un alcaloide quinolizidínico tricíclico conocido por su actividad farmacéutica y toxicológica<sup>1-3</sup>.

La estructura inicial de *N*-metilcitisina (NMC) fue construida utilizando el programa *GaussView 5.0* y sus parámetros geométricos fueron optimizados, en fase gas y solución acuosa, al nivel de teoría *B3LYP/6-311++G\*\** con el programa *Gaussian 09 Revision A.02*. La asignación de las frecuencias vibracionales se realizó teniendo en cuenta la distribución de energía potencial (PED) y la metodología SQMFF (scaled quantum mechanical force field) utilizando el programa *MOLVIB*<sup>4</sup>.

Las propiedades vibracionales de NMC fueron analizadas en la región de los 3500-600  $\text{cm}^{-1}$ , observándose una buena correlación entre el espectro teórico y el experimental, obtenido en fase sólida (*Figura n°2*).



**Figura 1.** Estructura química de *N*-metilcitisina.



**Figura 2.** Espectro infrarrojo experimental y teórico de NMC entre 3500-2500  $\text{cm}^{-1}$

El análisis del espectro UV-Visible experimental de *N*-metilcitisina muestra dos bandas de absorbancia centradas en 231 y 306 nm, mostrándose una buena correlación con el espectro calculado. Las transiciones electrónicas, predichas por los cálculos teóricos, responsables de estos máximos de absorbancia son HOMO→L+4 (20%), HOMO→L+5 (60%) para 231 nm y HOMO→LUMO (96%) para 306, respectivamente.

**Palabras Clave:** *N*-metilcitisina, Espectro vibracional y electrónico, Cálculos DFT, Estructura molecular

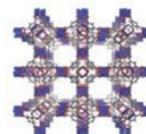
#### Referencias:

1 R. B. Barlow and L. J. McLeod, *Br. J. Pharmacol.*, 1969, **35**, 161–174. 2 P. Tutka, M. W. Kondrat-Wróbel, K. Zaluska, D. Żółkowska, M. Florek-Łuszczki and J. J. Łuszczki, *Psychopharmacology (Berl.)*, 2017, **234**, 281–291. 3 F. N. Lucio, J. Silva, E. Marinho, F. R. Mendes, M. Marinho and E. Marinho, *Int. J. Res. -Granthaalayah*, 2020, **8**, 221–236. 4 T. Sundius, *Vib. Spectrosc.*, 2002, **29**, 89–95.

**Agradecimientos:** Las autoras agradecen a UNSE y al profesor T. Sundius por su permiso para utilizar el *MOLVIB*.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de sistemas binarios de Sulfadiazina obtenidos por distintas técnicas.

Agustina Bongioanni, Belén Mezzano, Marcela R. Longhi y Claudia Garnero

Unidad de Investigación y Desarrollo en Tecnología Farmacéutica (UNITEFA), CONICET y Departamento de Ciencias Farmacéuticas, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, 5000-Córdoba, Argentina.  
[agustina.bongioanni@unc.edu.com](mailto:agustina.bongioanni@unc.edu.com)

Durante los últimos años, las ciencias farmacéuticas han demostrado un creciente interés en el desarrollo de estrategias prometedoras que permitan mejorar las propiedades y el desempeño de fármacos de relevancia terapéutica. En este contexto, la formación de sistemas tecnológicos con distintos ligandos, tales como etanolaminas, aminoácidos o polímeros, se presenta como una estrategia prometedora<sup>1</sup>.

Sulfadiazina (SDZ) es un fármaco antimicrobiano de elección para el tratamiento de infecciones del tracto urinario, y además se emplea para enfermedades como toxoplasmosis y malaria. Sin embargo, SDZ presenta problemas en la biodisponibilidad asociados a su baja solubilidad acuosa, lo que puede limitar sus aplicaciones terapéuticas debido a posibles efectos adversos vinculados al empleo de dosis elevadas<sup>2</sup>. El presente estudio se enfocó en desarrollar y caracterizar sistemas binarios de SDZ y Trietanolamina (SDZ:TEA) en estado sólido, con proyección de posterior aplicación para mejorar las propiedades indeseables del fármaco.

Los sistemas SDZ:TEA fueron obtenidos a través de liofilización y de molienda manual asistida por solvente (MMAS). Posteriormente, se procedió a su caracterización por medio de Difractometría de Rayos X de polvos (DRXP), Espectrofotometría Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y Microscopía Óptica con Luz Polarizada (MOP).

Los espectros FT-IR revelaron modificaciones en la forma e intensidad de las señales características, inclusive por debajo de los  $1500\text{ cm}^{-1}$ , región correspondiente a la huella digital. Estos cambios sugieren interacción entre SDZ y Trietanolamina. Por otro lado, los patrones de DRXP evidenciaron variaciones en picos característicos del fármaco. Las imágenes obtenidas por MOP exhibieron similitudes de morfología entre SDZ y el sistema obtenido por liofilización, evidenciándose en ambos casos la presencia de cristales con forma de aguja y birrefringencia. Por el contrario, el sistema obtenido por MMAS presentó una morfología amorfa y ausencia de birrefringencia.

En conclusión, las técnicas de caracterización utilizadas permiten detectar interacciones entre los componentes, confirmando la obtención de sistemas binarios SDZ-TEA.

Los sistemas obtenidos podrían construir una alternativa prometedora con potencial aplicación en formulaciones antimicrobianas innovadoras.

**Palabras Clave:** Sulfadiazina, Trietanolamina, sistemas binarios, caracterización.

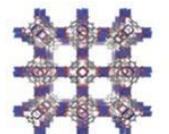
#### Referencias

- 1- Kawabata Y., Wada Koichi., Manabu Nakatani., Yamada S., Onoue S. Formulation design for poorly water-soluble drugs based on biopharmaceutics classification system: Basic approaches and practical applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 2011, 420: 1-10.
- 2- Azevedo Silva L., Delgado Fernandes M., Silva Machado A., Reis-Cunha J. L., Castanheira Bartholomeu D., Wagner Almeida R. V. Efficacy of sulfadiazine and pyrimetamine for treatment of experimental toxoplasmosis with strains obtained from human cases of congenital disease in Brazil. *Experimental Parasitology*, 2019, 202: 7-14.

**Agradecimientos:** Las autoras desean agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET) y a la Universidad Nacional de Córdoba (UNC) por brindar apoyo e instalaciones para esta investigación. Además, agradecen a la Secretaría de Ciencia Técnica de la Universidad Nacional (SECYT-UNC) y al Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCYT) por la ayuda económica brindada.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

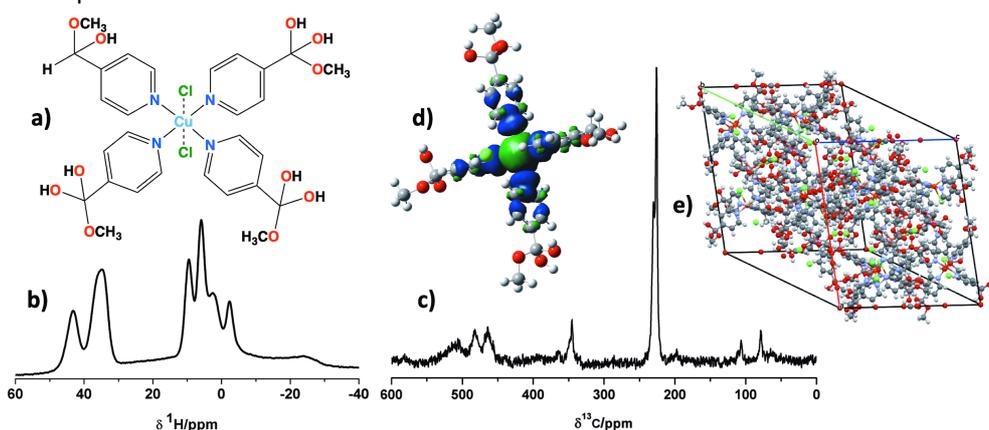


### RMN paramagnético de catalizadores de cobre: articulación entre lo experimental y cálculos computacionales.

Ayelén Florencia Crespi<sup>1</sup>, Verónica Muriel Sánchez<sup>2</sup>, Yamila Garro-Linck<sup>3</sup>, Gustavo A. Monti<sup>3</sup>, Daniel Vega<sup>4</sup> y Juan Manuel Lázaro Martínez<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>IQUIMEFA-Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires. <sup>2</sup>Centro de Simulación Computacional para Aplicaciones tecnológicas, CSC-CONICET, Buenos Aires, Argentina. <sup>3</sup>IFEG-CONICET, Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. <sup>4</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica, CNEA, Buenos Aires, Argentina. [ayelencrespi@gmail.com](mailto:ayelencrespi@gmail.com)

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es la técnica ideal para el estudio estructural de materiales sólidos de tipo diamagnético, tanto para conocer la estructura local del sistema como para estudiar la presencia de orden y desorden en el sólido. Sin embargo, la adquisición de espectros de RMN para materiales de tipo paramagnético sigue siendo todo un desafío.<sup>1,2</sup> La utilización de herramientas de RMN en estado sólido (RMN-es) como altas velocidades de rotación en torno al ángulo mágico, permite que cada vez más muestras como metaloproteínas, MOFs y complejos metálicos pequeños puedan caracterizarse mediante esta técnica. Sin embargo, la asignación estructural de cada una de las señales presentes en estos compuestos sigue siendo una meta difícil de alcanzar. Por esa razón, en este trabajo, proponemos un estudio estructural novedoso en dos complejos de cobre obtenidos a partir de 4-formilpiridina (4-CHO-Py-Cu(II)) y 3-formilpiridina (3-CHO-Py-Cu(II)). Este estudio combina el uso de RMN en solución (RMN-sol) y RMN-es junto con metodologías computacionales basadas en DFT y Rayos-X de monocristal. La combinación de RMN-sol y RMN-es permitieron conocer la funcionalización química del ligando en el complejo incluso en aquellos casos donde la muestra no pudo ser caracterizada por difracción de rayos-x. Los experimentos bidimensionales de RMN-es (<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H HETCOR, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H BaBa) fueron claves en la asignación de las señales observadas, como así también los estudios computacionales. Estos últimos, nos permitieron estudiar parámetros estructurales y de estabilidad, como así también el efecto paramagnético que ejercen los iones metálicos sobre los espines del sistema ayudando en la comprensión del estudio espectroscópico.



**Figura 1:** Resultados para el complejo 4-CHO-Py-Cu(II) (A). Espectros de <sup>1</sup>H-MAS (@60kHz) (B) y <sup>13</sup>C CP-MAS (@18kHz) (C). Distribución de la densidad de spin obtenido mediante DFT (D) y su unidad de celda obtenida por rayos-X (E).

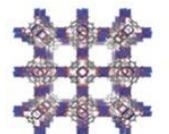
**Palabras Clave:** RMN, RMN en sólidos, catalizadores de Cobre, DFT

#### Referencias:

- Bühl M, et al. Paramagnetic NMR of Phenolic Oxime Copper Complexes: A Joint Experimental and Density Functional Study. *Chem - A Eur J.* 2016, 22(43), 15328-15339.
- Dawson DM, et al. Calculation and experimental measurement of paramagnetic NMR parameters of phenolic oximate Cu(II) complexes. *Chem Commun.* 2017, 53(76), 10512-10515.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Aplicación de métodos no destructivos para la caracterización de parámetros físico mecánicos de clones de *Eucalyptus* en la Provincia de Misiones

Christian Bulman<sup>1,2</sup>, Hugo E. Fassola<sup>1</sup>, Pablo M. Stefani<sup>3</sup> y Rosa A. Winck<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Estación Experimental Agropecuaria (EEA). Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). Montecarlo, Misiones, Argentina.

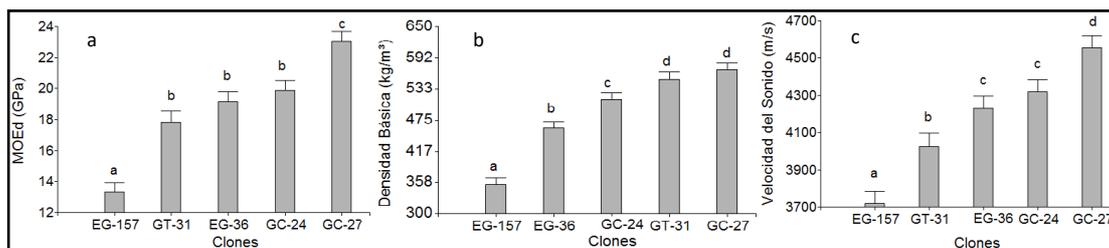
<sup>2</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina (CONICET). <sup>3</sup> Instituto de Materiales de Mar del Plata (INTEMA), Facultad de Ingeniería, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina. bulman\_c@hotmail.com

Como objetivo se planteó caracterizar 5 clones de *Eucalyptus* a través del módulo de elasticidad dinámico (MOEd) de la madera de árboles en pie y su relación con la densidad. Mediante un dispositivo Tree Sonic (Fakopp®) se determinó el tiempo de traslado de una onda de impacto en árboles en pie. Con esta variable se estimó la velocidad del sonido sobre estos individuos en un ensayo clonal de *Eucalyptus* de 11 años de edad, instalado por la EEA-INTA Concordia en la localidad de Leandro N. Alem, provincia de Misiones. Paralelamente se realizaron mediciones de diámetro a la altura de pecho y altura total de los individuos. Como así también de la base del tronco, se extrajo una muestra de tarugos de 5 mm de diámetro por 70 mm de longitud que fueron utilizados para determinar la densidad básica (DB), la densidad verde (DV) y el contenido de humedad (CH) de la madera. El módulo de elasticidad dinámico fue calculado con la siguiente expresión:

$$MOEd = DV * VS^2$$

Donde: MOEd: Módulo de Elasticidad dinámico (GPa), DV: Densidad de la madera verde (kg/m<sup>3</sup>), VS: Velocidad del Sonido (m/s).

Los materiales ensayados fueron 2 clones de *E. grandis* puro y 2 clones híbridos: *E. grandis* EG-157 y EG-36; *E. grandis* x *E. camandulensis* GC-24 y GC-27 y *E. grandis* x *E. tereticornis* GT-31. Se encontraron diferencias estadísticamente significativas (p-valor <0,0001) entre los valores de MOEd, DB y VS para los clones evaluados, con un nivel de confianza del 95%, como se puede ver en la **figura 1**. Donde el híbrido GC-27 presentó los mayores valores de MOEd, DB y VS y el EG-157 los menores valores para las variables analizadas. Mientras que EG-36, GC-24 y GT-31 exhibieron valores intermedios, pero con distintas agrupaciones según las variables analizadas.



**Figura 1.** Diferencias entre materiales genéticos para las variables MOEd (1a), DB (1b) y VS (1c)

Respecto a las relaciones entre MOEd estimado y las variables medidas se obtuvieron los respectivos R<sup>2</sup>, siendo 0,66 para DB y 0,94 para VS. El clon GC-27 mostró superioridad en cuanto a calidad estructural respecto a los demás, debido a que presentó valores superiores de VS, MOEd y DB. Mientras que el clon EG-157, exhibió menores valores para las tres variables analizadas.

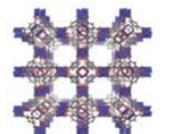
La velocidad del sonido es buen estimador de la rigidez de la madera lateral y puede ser utilizada para la caracterización de materiales en pie. Los híbridos de *Eucalyptus* mostraron valores superiores de los parámetros indicadores del comportamiento físico-mecánico respecto a los *Eucalyptus grandis* puros. Sin embargo, la elección de la materia prima va a depender del uso final de la misma. La madera de estos clones aún debe ser sometida a ensayos destructivos para certificar los resultados.

**Palabras Clave:** Métodos no destructivos; densidad básica; velocidad de sonido

**Agradecimientos:** Los autores agradecen a ANPCyT por el financiamiento (PICT 2016 0445), al propietario del terreno Sr. Ricardo Schesani y a los Ing. Javier Oberschelp y Leonel Harrand de EEA-INTA Concordia quienes instalaron el ensayo.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Reología: una herramienta potente, versátil, esencial

Mirta I. Aranguren y Ulises Casado

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Mar del Plata, Argentina. ulisescasado@fi.mdp.edu.ar

La reología es la ciencia de la deformación y el flujo. Ofrece herramientas de caracterización esenciales en el campo de los materiales, tanto en la investigación como en el desarrollo y procesamiento de productos y en controles de calidad. Permite la caracterización de propiedades que pueden relacionarse directamente a la “performance” del material, viscosidad, esfuerzos de fluencia, transiciones termomecánicas, relajación de esfuerzos, recuperación de forma. Un ejemplo que usaremos es la caracterización de adhesivos [1]. En el INTEMA, la caracterización reológica es parte fundamental del estudio de materiales poliméricos, donde se posee gran “expertise”, y debido a la potencia de la herramienta como a su versatilidad, se ha extendido su aplicación a otros tipos de materiales como materiales biológicos [2], cerámicos [3], alimentos [4], etc.

Entre las últimas incorporaciones realizadas en nuestro laboratorio, podemos mencionar la caracterización reoóptica. Esta caracterización es muy atractiva para comprender la evolución de suspensiones de materiales que se ordenan en flujo. Por ejemplo, sistemas ópticamente activos como los cristales líquidos, que en el ejemplo presentado se trata de suspensiones acuosas de nanocrisales de celulosa (CNC, Figura 1) [5]. Permite estudiar la respuesta viscosa de la suspensión que depende del arreglo espacial de los nanocrisales en función del esfuerzo aplicado y observar al mismo tiempo, utilizando dispersión de luz (SALS), el efecto de este ordenamiento y cómo se recupera en el tiempo el estado isotrópico inicial al retirar el esfuerzo /cesar el corte. Este trabajo busca mostrar la potencia y versatilidad de las herramientas que ofrece la reología para la caracterización de materiales.

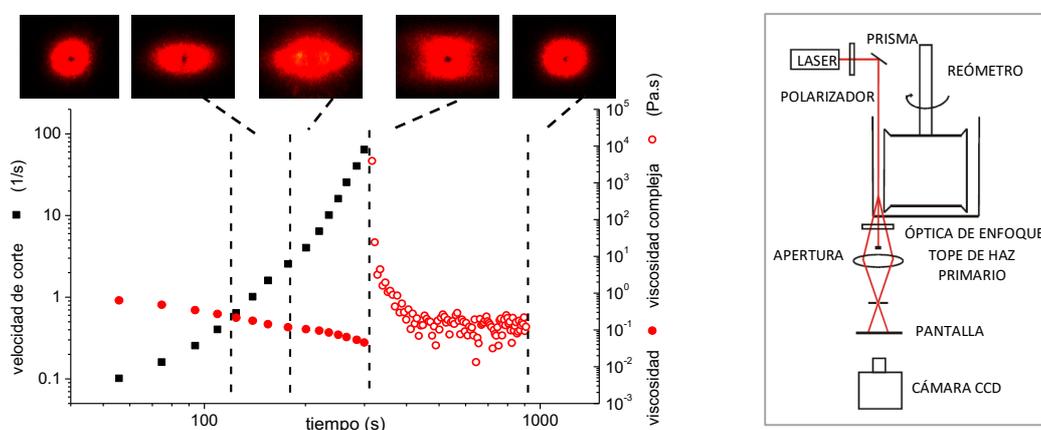


Figura 1. Caracterización de suspensiones de CNC en agua mediante reoóptica con SALS [5].

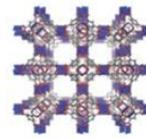
**Palabras Clave:** reología, caracterización de materiales, polímeros, reoóptica, DMA.

#### Referencias y agradecimientos:

- [1] E.M. Ciannamea, R.A. Ruseckaite, Pressure Sensitive Adhesives Based on Epoxidized Soybean Oil: Correlation Between Curing Conditions and Rheological Properties, *J Am Oil Chem Soc.* 95 (2018) 525–532.
- [2] M.L. Foglia, D.E. Camporotondi, G.S. Alvarez, S. Heinemann, T. Hanke, C.J. Perez, L.E. Diaz, M.F. Desimone, A new method for the preparation of biocompatible silica coated-collagen hydrogels, *J. Mater. Chem. B.* 1 (2013) 6283.
- [3] J.O.B. Rivera, M.H. Talou, Y.M.X. Hung Hung, M.A. Camerucci, Study of a silicon-based preceramic for the processing of polymer-derived ceramics, *J Sol-Gel Sci Technol.* 91 (2019) 446–460.
- [4] L. Cassani, U. Casado, F. Bambace, M. Moreira, Enriquecimiento de jugo de frutilla con compuestos prebióticos: Evaluación de la calidad global, Libro de Resúmenes VII CICYTAC 2018, Min. de Ciencia y Tecnología de la prov de Córdoba. (2018)
- [5] J.M. Buffa, U. Casado, V. Mucci, M.I. Aranguren, Cellulose nanocrystals in aqueous suspensions: rheology of lyotropic chiral liquid crystals, *Cellulose.* (2019).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de tableros contrachapados de madera forestada con adhesivos de proteína de soja. Relación entre caracterización mecánica y microscópica.

Erika Nicolao<sup>1</sup>, Silvia Monteoliva<sup>2</sup>, Emiliano Ciannamea<sup>1</sup>, Pablo Stefani<sup>1</sup>

(1) Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de los Materiales, INTEMA-CONICET. (2) Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales. Universidad Nacional de La Plata. INFIVE-CONICET. \* Correo Electrónico: [erikanicolao@fi.mdp.edu.ar](mailto:erikanicolao@fi.mdp.edu.ar)

Resulta difícil establecer un modelo matemático que prediga el comportamiento de uniones encoladas en maderas debido a la heterogeneidad del material. Sin embargo, entender las diferencias existentes entre las distintas especies utilizadas, en términos morfológicos, permite predecir en cierto modo, el comportamiento de una unión encolada.

La calidad de una unión encolada de contrachapados se mide en términos del valor de esfuerzo cortante  $F_v$  y el porcentaje de fallo por madera %FM, que expresa la superficie de madera que queda expuesta tras realizar un esfuerzo paralelo al plano de dicha unión. Un resultado de 100 % FM indica que el eslabón débil del contrachapado se encuentra dentro de la madera y no así en la unión encolada (caso deseado). A medida que este valor disminuye, menor es la calidad de la unión.

Se encontró particularmente que la madera de eucalipto (EU) presenta altos valores de  $F_v$  y altos valores de %FM. En contraposición, la madera de pino (PI) no resultó apropiada para la fabricación de contrachapados utilizando adhesivos a base de proteína de soja. Estas diferencias entre una especie y otra, pudieron ser justificadas gracias al estudio de micro secciones realizadas en las probetas de madera. Cada micro sección se realizó de manera tal de abarcar dos chapas continuas y por ende la unión encolada entre ellas. Cabe destacar que se agregó un colorante azul a los adhesivos de proteína de soja con el fin de facilitar la identificación del adhesivo sobre la superficie de la madera.

La distinción más importante entre los dos tipos generales de madera es que la EU (madera dura) tiene un tipo característico de células llamadas elementos vasculares (o poros), mientras que los PI (madera blanda) carecen de éstos. El EU está compuesto principalmente por fibras y vasos. Por el contrario, PI se caracteriza por tener solo un tipo de célula en el sistema axial: lastraqueidas. Las traqueidas de PI son de mayor diámetro que las fibras presentes en el EU, siendo éstas más vulnerables a roturas producto de procesos de lijado o maquinado de las chapas, haciendo aún más débil zona próxima a la línea de cola (figura 1 derecha). La especie EU, además de estar constituida principalmente por fibras, también posee vasos (elementos perforados), propios de las maderas frondosas que desde el punto de vista mecánico son estructuras que debilitan la madera (figura 1 izquierda). Sin embargo, aquellos vasos que quedan expuestos a la línea de encolado, se llenan de adhesivo y actúan como puntos de anclaje de la unión, fortaleciendo dicha zona.

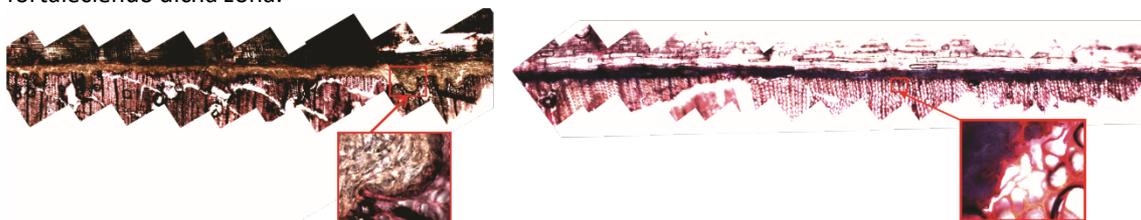


Figura 1. Líneas de encolado. Izquierda EU. Derecha PI.

Además, los vasos se encuentran muy próximos entre sí, formando un cordón casi continuo alineado aproximadamente a 45° con respecto a la línea de encolado, lo cual es propio de la especie EU. Esta disposición de vasos favorece que la rotura de la probeta ocurra dentro de la madera (altos valores de FM) y no por la línea de encolado como si lo es en el caso del pino.

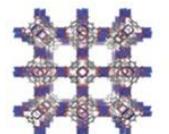
Parámetros que surgen de la caracterización mecánica, tales como  $F_v$  y %FM, están íntimamente relacionados con características microscópicas de las diferentes maderas.

**Palabras Clave:** contrachapados, caracterización microscópica, caracterización mecánica.

**Referencias y agradecimientos:** Los autores desean agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET y Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica FONCYT, (PICT 2016-0445).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



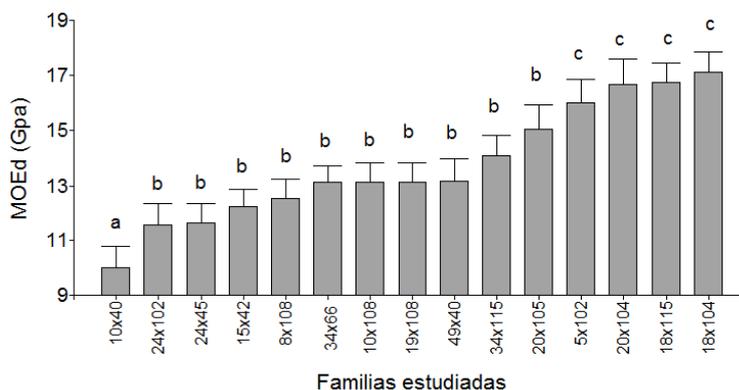
### Caracterización de la madera de familias de pino híbrido F<sub>1</sub> INTA-PINDO (*Pinus elliottii* var. *elliottii* × *Pinus caribaea* var. *hondurensis*) mediante métodos no destructivos

Rosa A. Winck<sup>1</sup>, María E. Gauchat<sup>1</sup>, María C. Area<sup>2</sup>, Ector Belaber<sup>1</sup> y Hugo E. Fassola<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Estación Experimental Agropecuaria (EEA). Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). Montecarlo, Misiones, Argentina.  
<sup>2</sup>Programa de Celulosa y Papel - Instituto de Materiales de Misiones (CONICET-UNaM). Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales (UNaM). Posadas, Misiones, Argentina. winck.rosa@inta.gov.ar

El objetivo de este trabajo fue evaluar la calidad de madera de árboles en pie pertenecientes a 15 familias de pino híbrido de 3 posiciones del ranking genético de crecimiento (estrato superior: R1, medio: R2 e inferior: R3 (Tabla 1). El material genético estudiado pertenece a dos ensayos de progenies de pino híbrido F<sub>1</sub> INTA-PINDO, situados en el noreste de la provincia de Misiones, en las localidades de Colonia Delicia Km 22 y Pto. Laharrague. Todas las determinaciones se realizaron sobre árboles de 11 años de edad. Se midieron diámetro a la altura de pecho (dap), altura total (h) y la velocidad del sonido (VS) de todos los ejemplares en pie. Paralelamente, de una muestra de árboles se extrajeron tarugos de madera de 5 mm de diámetro x 30 mm de longitud para determinar la densidad básica (DB) y verde (DV), y el contenido de humedad (CH). La VS y la DV fueron empleadas para estimar el módulo de elasticidad dinámico (MOEd) de los árboles en pie. Posteriormente, se apearon 90 árboles y se aserraron las trozas basales (3,15 m de longitud) en tablas y tirantes que luego fueron secados en horno. De las piezas logradas se obtuvieron la rigidez (MOEd) mediante 3 técnicas no destructivas y el módulo de elasticidad estático (MOEe) a través de ensayos destructivos para la validación de resultados. Los valores promedio obtenidos para las diferentes variables fueron, dap (26,98 cm), h (21,53 m), VS (3624 m/s), DB (434 kg/m<sup>3</sup>), DV (1020 kg/m<sup>3</sup>), CH (57, 4%), y MOEd (13,66 GPa). Se identificaron 4 familias con buen desempeño en MOEd (Figura 1), dap, h y VS. Se encontró una relación positiva entre la velocidad de crecimiento y la rigidez de la madera. Entre las familias con mayores valores de MOEd, 3 de ellas pertenecen a la posición del ranking R1, mientras que una corresponde al R2, consolidando la factibilidad de seleccionar por crecimiento y calidad de su madera, simultáneamente.

Ranking	Crecimiento	Familia
R1	Superior	18x104
		18x115
		20x104
		20x105
		34x115
R2	Medio	15x 42
		24x45
		34x66
		5x102
		8x108
R3	Inferior	10x108
		10x40
		19x108
		24x102
		49x40



**Tabla 1:** Ranking de crecimiento

**Figura 1:** Promedio del MOEd de las familias estudiadas

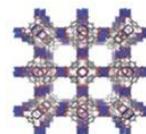
La correlación entre MOEe y MOEd de la madera en pie fue de 0,537, mientras que O Niell (2004) halló un valor de 0,855 para *E. grandis*. Estos coeficientes para la madera aserrada seca fueron más elevados, con valores de R<sup>2</sup> de 0,77; 0,80 y 0,72 entre MOEe y MOEd (vibración, tiempo de traslado de la onda de impacto, resonancia), respectivamente. Indicando que estas técnicas no destructivas son efectivas para caracterizar materiales.

**Palabras Clave:** Métodos no destructivos; rigidez; velocidad del sonido.

**Agradecimientos:** Se agradece a la empresa Pindó SA por la colaboración desinteresada en los servicios de extracción, aserrado y secado de la madera, como así también, a la cooperación de los técnicos de la EEA-INTA Montecarlo en las tareas de campo.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Estudio de propiedades mecánicas y tribológicas mediante nanoindentación

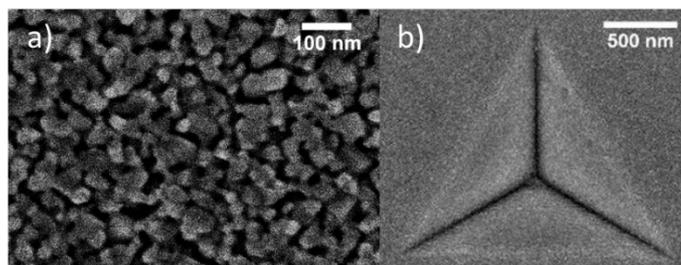
Juan I. Ramallo<sup>1,2</sup> y M. Cecilia Fuertes<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Gerencia Química e Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CONICET-CNEA), Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Instituto Jorge A. Sabato, Buenos Aires, Argentina. [juanignacioramallo@gmail.com](mailto:juanignacioramallo@gmail.com).

En la actualidad existen diversas técnicas de caracterización de materiales en la nano-escala, entre las cuales se encuentra la nanoindentación (NI), desarrollada en la década de 1990 y bien establecida hoy en día.<sup>1,2</sup> Esta técnica permite caracterizar mecánicamente materiales utilizando fuerzas del orden de los mN y desplazamientos en el orden de los nanómetros. En particular, resulta de interés en sistemas que tienen alguna de sus dimensiones en dicha escala (films delgados, materiales porosos, espumas metálicas, etc.) o que poseen alguna característica que hace necesario evaluar volúmenes muy pequeños de material (materiales con tratamientos superficiales, daño por radiación a profundidades de cientos de nm o materiales con microestructuras complejas). Mediante NI se pueden obtener propiedades mecánicas como el módulo de indentación (E) y la dureza (H), así como también propiedades tribológicas mediante ensayos de rayado, dependiendo del sistema en estudio.

En este trabajo se presentan diferentes casos de estudio en los que la NI resultó una herramienta muy útil para dilucidar el comportamiento mecánico de diversos sistemas. Entre ellos, se menciona el estudio de propiedades mecánicas de óxidos porosos, tanto obtenidos por sol-gel y autoensamblado de surfactantes como a partir de nanopartículas (NPs) de dichos óxidos (**figura 1**). Además, se presentan resultados del efecto sobre las propiedades mecánicas de recubrir mediante ALD (*Atomic Layer Deposition*) espumas de Au con una delgada capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y luego irradiarlas con iones, para evaluar su resistencia a la radiación. Otro de los sistemas estudiados son aleaciones base Zr, empleadas en las barras combustibles de los reactores nucleares, las cuales fueron analizadas por NI para obtener correlaciones entre las dosis de irradiación (a profundidades de menos de 1 micrón desde la superficie) y las propiedades mecánicas (E y H), siendo fundamental la NI por la escasa cantidad de material disponible. Finalmente, se estudiaron rocas de interés para la industria petrolera. En este tipo de materiales altamente heterogéneos en composición y con diferentes tamaños de grano, se busca obtener un mapeo de propiedades mecánicas para correlacionarlo con la mineralogía de las muestras a fin de aplicar modelos fractomecánicos que permitan predecir la factibilidad de perforar ciertas rocas en preferencia a otras.

En conclusión, se demuestra la versatilidad de esta técnica de caracterización, que permite obtener información valiosa tanto a nivel académico como industrial.



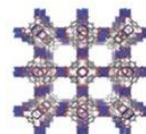
**Figura 1.** a) Imagen SEM de la vista superior de un film de NPs de  $\text{TiO}_2$ . b) Impronta sobre un film mesoporoso de  $\text{TiO}_2$  obtenido por sol gel y autoensamblado de surfactantes.

**Palabras Clave:** nanoindentación, rayado, propiedades mecánicas, daño por radiación.

**Referencias y agradecimientos:** [1] J. B. Pethicat, R. Hutchings & W. C. Oliver, Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm, *Philosophical Magazine A*, 48:4, 593-606, 1983. [2] W. C. Oliver and G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus, *J. Mater. Res.*, Vol. 7, No. 6, 1992. Agradecemos a P. Angelomé, J. Morrone, D. F. Lionello, C. Ruestes, H. Miguez, M. Calvo, M. Marchena, M. Noya y C. Marchi (CMA, UBA).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización físico-química, morfológica y textural de bentonita natural y modificada con hierro (III), para su aplicación en remoción de arsénico en aguas

Estefanía Baigorria<sup>1</sup>, Leonardo A. Cano<sup>1</sup>, M. Karim Sapag<sup>2</sup> y Vera A. Alvarez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata – CONICET, Mar del Plata, Argentina. <sup>2</sup> Instituto de Física Aplicada “Dr. Jorge Andrés Zgrablich”, Universidad Nacional de San Luis – CONICET, San Luis, Argentina. [esbaigorria@gmail.com](mailto:esbaigorria@gmail.com)

La contaminación de cuencas acuíferas es la segunda causa principal de muertes relacionadas con la contaminación en todo el mundo<sup>1</sup>. La técnica de adsorción es una metodología eficiente para la remoción de contaminantes acuosos debido a su facilidad de operación, bajo costo y versatilidad<sup>2</sup>. Entre las sustancias adsorbentes utilizadas para tal fin se encuentran diferentes tipos de materiales incluyendo adsorbentes naturales y sorbentes a base de óxido de hierro<sup>3</sup>. La utilización de adsorbentes naturales presenta una importante ventaja debido a su amplia disponibilidad, el menor costo de inversión y un mínimo impacto ambiental<sup>3</sup>. Las arcillas forman parte de estos adsorbentes naturales y se presentan como soluciones sostenibles y rentables para remediar la contaminación acuosa<sup>3</sup>. Numerosas investigaciones han demostrado que diferentes funcionalizaciones de los materiales arcillosos posibilitan una optimización del proceso de adsorción, generando una elevada capacidad de intercambio de cationes y superficie específica moderada<sup>3</sup>. Una de las principales ventajas de estos nanomateriales, es la posibilidad de aumentar el área superficial y el volumen interlaminar, el fácil control de su composición y la intercalación de cationes que en conjunto permiten un óptimo ajuste de sus propiedades, posibilitando así sintetizar nanomateriales acordes a la finalidad planteada.

En el presente trabajo se modificó una bentonita natural con óxidos de hierro (Fe). Los materiales, bentonita (Bent) y Fe-bentonita (Fe-Bent) se caracterizaron fisicoquímicamente mediante diferentes técnicas. Se determinó su composición química (por Fluorescencia de Rayos X), su morfología (por Difracción de Rayos X), la presencia de grupos funcionales (por espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR), se analizaron las muestras térmicamente (Análisis Termogravimétrico) y se realizó la caracterización textural de los mismos, mediante isothermas de adsorción/desorción de Nitrógeno (N<sub>2</sub>).

Los resultados obtenidos mostraron que la Bent de origen nacional, contiene un alto contenido de Fe (III) (52,6 %). Por otro lado, los resultados de Fe-Bent mostraron un incremento del 34% de Fe (III) en la arcilla

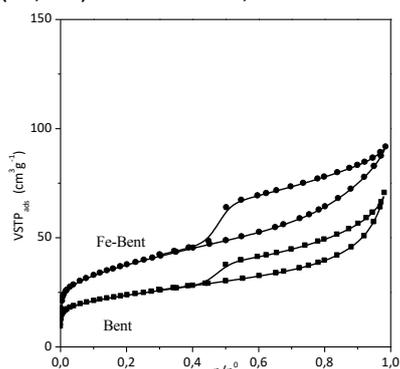


Figura 1. Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>.

después del tratamiento de impregnación. También presentó un cambio de los picos FTIR en números de onda más altos asociados al mayor contenido de Fe en la arcilla. Por otro lado, la incorporación de Fe(III) en Bent produjo un aumento en el espaciado entre capas del material adsorbente. Posiblemente, esto resulta del hecho de que las especies de hierro (III) están entre las capas intermedias de bentonita<sup>2</sup>. Adicionalmente, los estudios de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> (Fig 1) indicaron la presencia de mesoporosidad y aglomerados de partículas en forma de placas paralelas que forman estructuras de poros con ranuras en ambos materiales adsorbentes. Asimismo, el contenido de hierro en Fe-Bent provocó un aumento de S<sub>BET</sub> y microporosidad.

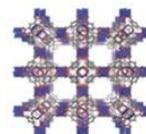
Finalmente, los materiales adsorbentes desarrollados fueron testeados para la eliminación de arsénico (As) en sistemas acuosos. Los resultados mostraron que ambos materiales son útiles para la eliminación de As del agua con grandes capacidades de adsorción (> 99,99 %). Pudo verse que tanto Bent como Fe-Bent resultaron ser materiales relativamente económicos y con características promisorias para su utilización en la remoción de contaminantes (As) en sistemas acuosos.

**Palabras Clave:** bentonita, hierro, impregnación, adsorción.

**Referencias:** <sup>1</sup>Hanhauser, E. et al. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 2646–2657 (2020). <sup>2</sup>Haque, N. et al. *Microchem. J.* **88**, 7–13 (2008). <sup>3</sup>Asere, T. G. et al. *Sci. Total Environ.* **676**, 706–720 (2019).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Mechanical spectroscopy as a sensitive technique to different mechanisms in Materials Science

Paulo Sergio da Silva Jr<sup>1</sup>, Carlos Roberto Grandini<sup>2</sup> and Ariel Moreno-Gobbi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil. <sup>2</sup>Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP – Universidade Estadual Paulista, Bauru, SP, 17.033-360, Brazil <sup>3</sup>Laboratorio de Acústica Ultrasonora, Instituto de Física, Facultad de Ciencias, UdelaR. Iguá 4225, Montevideo, Uruguay. [moreno@fisica.edu.uy](mailto:moreno@fisica.edu.uy)

Internal friction and anelastic relaxation form the core of the mechanical spectroscopy method, widely used in solid-state physics, physical metallurgy and materials science to study structural defects and their mobility, transport phenomena and phase transformations in solids [1]. Mechanical spectroscopy is a method for studying frequency, temperature, amplitude, and time dependences of elastic and inelastic properties of materials. As for any other spectrometric method, mechanical spectroscopy works with a physical object, subject to action of a perturbation field, whose parameters are prescribed by a researcher, and with the response of a relaxing object to this action. Parameters of perturbation field are compared with object response parameters to this action in order to extract information about the structure and properties of a test object and features of its reaction with an activating field. In mechanical spectroscopy as a rule the activating field used is a periodically changing field of stresses applied to a material, and the response is material strain. In some the cases the mechanical spectroscopy method is unique since the selective information given by it cannot be obtained by other methods [2].

Mechanical spectroscopy provides important information about the behaviour of interstitial atoms in metals such as the concentration of dissolved interstitial atoms in solid solution, diffusivity, solubility limit, precipitation, and their interaction phenomena caused by interaction between relaxing entities, short- and long-range interaction of mobile point defects with dislocations, and strain aging [3]. Also phase transitions are well studied with mechanical spectroscopy [4].

Various techniques can be utilized to obtain the internal friction. With ascending frequency, the experimental techniques of mechanical spectroscopy are generally divided into four groups: quasi-static, subresonance, resonance and wave-propagation (pulse-echo) methods. In wave-propagation experiments, short high-frequency pulses ( $\lambda \ll l$ ; frequency about 10<sup>6</sup> – 10<sup>9</sup> Hz or even more) are sent through the sample [5].

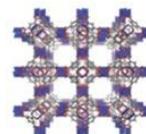
We present the Mechanical Spectroscopy technique from Hz to MHz frequencies, with some examples of applications.

**Palabras Clave:** Internal Friction, ultrasound, anelastic relaxations, phase transitions, defects in metals.

**Referencias y agradecimientos:** (1) Blanter M.S. et al., 2007, *Internal Friction in Metallic Materials* (Berlin: Springer-Verlag); (2) Golovin S.A. and Golovin I.S., 2012, *Mechanical spectroscopy of Snoek type relaxation*, *Metal Science and Heat Treatment* 54 208-16; (3) Magalas L.B., 2003, *Mechanical Spectroscopy – Fundamentals*, *Solid State Phenomena* 89 1-22; (4) Puskar A., 2001, *Internal Friction of Materials*, (Cambridge: Cambridge International Science Publishing); (4) Bruno Lüthi “*Physical Acoustics in the Solid State*”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007); (5) Schaller R. et al., 2001, *Mechanical Spectroscopy 2001*, (Stafa-Zurich: Trans Tech Publications). The authors are very grateful for FAPESP, CAPES and CNPq, Brazil and PEDECIBA, Uruguay for financial support.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de recubrimientos compuestos potencialmente bioactivos a base de fosfato tribásico de calcio y copolímeros en bloque empleando FTIR-ATR, SEM, DSC, TGA y XRD.

Franco L. Redondo<sup>1,2</sup>, Andrés E. Ciolino<sup>3,4</sup> y Mario D. Ninago<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Cuyo. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria (FCAI-UNCuyo), San Rafael, Argentina. <sup>2</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), CABA, Argentina. <sup>3</sup>Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI-CONICET), Bahía Blanca, Argentina. <sup>4</sup>Departamento de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Sur (DIQ-UNS), Bahía Blanca, Argentina. [fredondo@fcai.uncu.edu.ar](mailto:fredondo@fcai.uncu.edu.ar)

El empleo de polímeros biodegradables combinados con partículas minerales bioactivas ha permitido desarrollar materiales compuestos capaces de ser empleados en cirugía ortopédica, odontología y en liberación controlada de fármacos. La biodegradabilidad es una propiedad muy deseable en materiales bioactivos, ya que es necesario que los productos generados a partir de su metabolización no presenten toxicidad en el organismo receptor. El uso de polímeros modificados estructuralmente o su combinación con rellenos biodegradables se plantea como una alternativa menos explorada y que permitirá desarrollar materiales capaces de influir directa y/o indirectamente con el organismo receptor luego de ser implantados<sup>1</sup>. Entre las principales metodologías utilizadas para el desarrollo de este tipo de materiales se destacan el mezclado en fundido, la disolución-lixiviación y la deposición electroforética (EPD)<sup>2</sup>. La EPD es un método utilizado frecuentemente para la fabricación de recubrimientos sobre sustratos metálicos debido a la simplicidad de operación, el bajo costo de su equipamiento y la posibilidad de aplicarlo a piezas o implantes con geometría compleja. En la EPD, partículas cargadas superficialmente en una suspensión se mueven hacia el electrodo de carga opuesta por aplicación de un campo eléctrico, donde se depositan y forman el recubrimiento<sup>3</sup>.

En este trabajo se prepararon mezclas de fosfato tribásico de calcio (TCP) con copolímeros en bloque lineales de poli(dimetilsiloxano) y poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PDMS-*b*-PCL), que se emplearon para la fabricación de recubrimientos compuestos sobre sustratos metálicos de acero inoxidable mediante EPD. Se evaluó su capacidad bioactiva a partir de ensayos in-vitro por impregnación en fluido corporal simulado (SBF). Posteriormente a los ensayos in-vitro, se realizó la caracterización de los electrodepositos. La caracterización fisicoquímica mediante FTIR-ATR mostró las típicas bandas de absorción del copolímero y de las partículas de TCP, así como la presencia de nuevas señales que podrían atribuirse a la formación de un precipitado de hidroxiapatita (HA) sobre la superficie del recubrimiento. La caracterización térmica por DSC permitió observar transiciones térmicas y mediante TGA se obtuvo un mayor contenido de cenizas (~ 89 %), probablemente asociado a la transformación del TCP en HA. La caracterización morfológica se llevó a cabo por XRD, donde se observaron nuevos picos de difracción atribuidos a la deposición de HA sobre los recubrimientos. Finalmente, las micrografías SEM revelaron que los recubrimientos presentaron una superficie homogénea y la ausencia de fisura o grietas, mientras que el microanálisis (EDX) reveló que los recubrimientos presentaron una relación Ca/P ~ 1,5 siendo éste valor muy próximo al encontrado en tejidos duros.

**Palabras Clave:** recubrimientos, fosfato tribásico de calcio, bioactividad.

#### REFERENCIAS

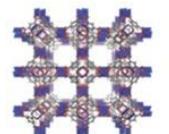
- [1] Lanza et al. (2020), Principles of Tissue Engineering. Academic press.
- [2] Cabanas-Polo et al. (2015), J. Electrochem. Soc., 162, D3077–D3083.
- [3] Karimi et al. (2019), Mater. Sci. Eng. C., 98, 140-152.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a FCAI-UNCuyo, PLAPIQUI y CONICET por el soporte económico e institucional brindado que hizo posible la realización de este trabajo.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

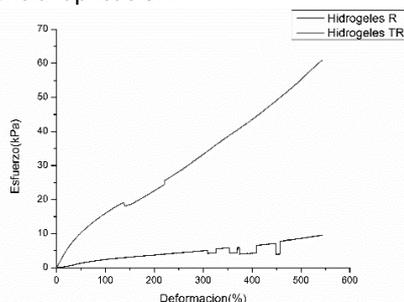


### Análisis del comportamiento mecánico de hidrogeles reticulados por radiación gamma y por la combinación de radiación gamma y procesos térmicos

Paola A. Bustamante<sup>1</sup>, Natalia Santoro<sup>2</sup>, Nazarena Ciavaro<sup>2</sup> y María C. Anessi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Biotecnología. Departamento Procesos por Radiación. Centro Atómico Ezeiza, Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Laboratorio de Materiales Poliméricos. Departamento Procesos por Radiación. Centro Atómico Ezeiza, Buenos Aires, Argentina. pbustamante@cnea.gov.ar

Los ensayos mecánicos se utilizan para evaluar el comportamiento de los materiales bajo determinadas condiciones de carga. La información que brinda el ensayo se representa mediante la curva de esfuerzo ( $\sigma$ )-deformación ( $\epsilon$ ) o carga-extensión. La relación entre el  $\sigma$  y la  $\epsilon$  es una constante de proporcionalidad denominada módulo de elasticidad o módulo de Young (MY) el cual es un parámetro inherente al material que provee información acerca de la rigidez del mismo. Particularmente el ensayo de tracción se realiza utilizando la norma ASTM D638 en la cual se sugieren ciertas pautas y condiciones para la ejecución del mismo tales como tipo de probeta, velocidad de carga y demás. Teniendo en cuenta estas sugerencias y además considerando las investigaciones en las cuales se ha realizado este tipo de prueba en hidrogeles se elaboró un protocolo de medición para un ensayo de tracción en hidrogeles sintetizados mediante el uso de radiación gamma (hidrogeles R) y aquellos que fueron entrecruzados mediante radiación y ciclado térmico (hidrogeles TR) a fin de comparar las propiedades elásticas de ambos materiales. La elaboración de los hidrogeles se realizó de la siguiente manera. En primer lugar se obtuvo una mezcla polimérica de polivinil alcohol (PVA)/ polivinil pirrolidona (PVP) con una relación de 5:5 al 10 %p/v en condiciones de temperatura y agitación controladas. Luego la solución polimérica fue ubicada en 10 moldes, 5 de ellos fueron sometidos a un proceso de ciclado térmico durante 24 hs. Posteriormente todas las muestras fueron irradiadas a 30 kGy mediante el uso de una fuente de Co60. Una vez llevado a cabo el proceso de entrecruzamiento los hidrogeles (R y TR) fueron cortados de manera tal que sus longitudes y anchos de sus secciones angostas fueron de 17.3 mm y 6 mm, respectivamente. Las 10 probetas fueron ensayadas en un sistema de pruebas mecánicas universales a una velocidad de 5 mm/ min. El resultado del MY promedio resultante del ensayo en las probetas R (color azul en fig. 1) fue de 3,5 kPa +/- 0.6 kPa mientras que el MY de los especímenes TR (color rojo en fig. 1) fue de 11. 8 kPa +/- 0.5 kPa. Esta diferencia indica que los hidrogeles TR que poseen dos tipos de uniones entre sus átomos, uniones covalentes (generadas por la radiación) y no covalentes (puentes de H, fuerzas de Van de Waals generados por el ciclado térmico) presentan un 29 % mayor de rigidez que aquellos que solo consisten en uniones covalentes. Es posible que las uniones débiles incorporadas durante la etapa del ciclado térmico puedan haber inducido algún tipo de orden estructural en las cadenas poliméricas dando lugar a una mayor rigidez en la matriz del hidrogel en comparación con aquellos que no fueron sometidos a este proceso. Se llega a esta conclusión puesto que la única diferencia fue la presencia o ausencia del ciclado térmico en la fase de elaboración. Estos resultados nos permitieron conocer el comportamiento mecánico de ambos tipos de hidrogeles y de esta manera considerar su potencial aplicación.

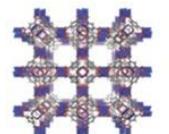


**Figura 1.** Curva de Esfuerzo vs % de Deformación de las probetas de hidrogeles R y TR ensayadas.

**Palabras Clave:** hidrogel, radiación gamma, ciclado térmico, ensayo mecánico, módulo de Young.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

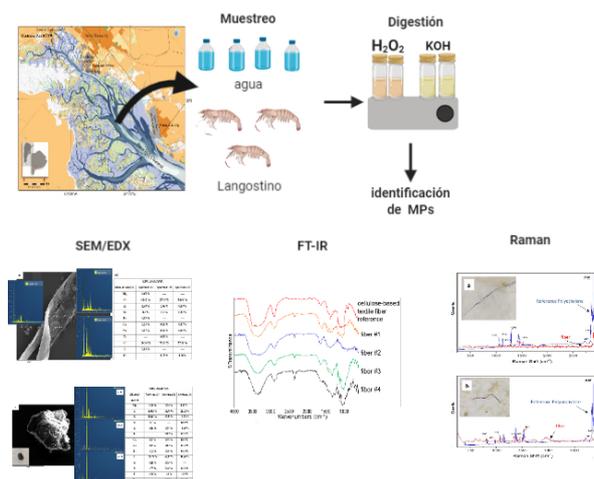


### Cuantificación y caracterización de microplásticos en diferentes matrices ambientales del estuario de Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina

A. D. Forero López<sup>1</sup>, D.M. Truchet<sup>1,2</sup>, C. Colombo<sup>1</sup>, N.S. Buzzi<sup>1,2</sup>, C.V. Spetter<sup>1,3</sup>, G.N. Rimondino<sup>4</sup>, F.E. Malanca<sup>4</sup>, M.S. Nazzarro<sup>5</sup>, O. Furlong<sup>5</sup>, M.D. Fernández Siverini<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Argentina de Oceanografía (IADO) Bahía Blanca, Argentina. <sup>2</sup>Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina. <sup>3</sup>Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina. <sup>4</sup>Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria Córdoba, Argentina. <sup>5</sup>Instituto de Física Aplicada (INFAP), Departamento de Física, CONICET-Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina. anadeisy1987@gmail.com

La producción y el uso exagerado de los plásticos durante las últimas décadas han generado una contaminación excesiva en ambientes acuáticos y terrestres [1-3]. El tamaño de los desechos plásticos varía desde partículas a escala nano/micrométricas hasta piezas de gran tamaño. Sin embargo, las partículas denominadas microplásticos (MPs) son las que actualmente preocupan a nivel mundial. De acuerdo a la naturaleza, rango de tamaño de partículas y su cantidad se utilizan un conjunto de técnicas de caracterización para su respectiva identificación. En este trabajo se realizó la cuantificación e identificación de los MPs encontrados tanto en la columna de agua como en una especie comercial de langostino (*Pleoticus muelleri*) del Estuario de Bahía Blanca (BBE), Buenos Aires- Argentina. En la caracterización de las partículas poliméricas se emplearon distintas técnicas de análisis superficial y composicional como SEM, EDX, FT-IR, y Raman. Las combinaciones de estas técnicas nos permitieron detectar, confirmar e identificar el tipo de MPs presentes en diferentes matrices ambientales. De acuerdo a los resultados de FT-IR, los MPs presentes en la columna de agua fueron fibras textiles semi-sintéticas. Además, mediante SEM/EDX se pudo observar el grado de meteorización de los MPs encontrados en ambas matrices ambientales.



**Figura 1.** Esquema de método de caracterización de microplásticos en diferentes matrices ambientales.

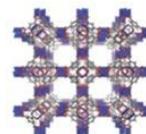
**Palabras Clave:** microplásticos, SEM/EDX, FT-IR, contaminación.

**Referencias y agradecimientos:**

- [1] Xu S., Ma J., Ji R., Pan K., Miao A.J., (2019). *Sci. Total Environ.*, 703, 134699.
- [2] Moore C.J., (2008). *Environ. Res.* 108(2), 131-139.
- [3] Von Moos N., Burkhardt-Holm P., Köhler A., (2012). *Environ. Sci. & Technol.* 46(20), 11327-11335.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Morfología, estructura, composición y propiedades magnéticas de nanopartículas de hierro cerivalente inmovilizadas en esferas de poliacrilonitrilo

V. Nahuel Montesinos<sup>1,2\*</sup>, Cinthia P. Ramos<sup>3,4</sup>, Ana L. Larralde<sup>5</sup> y Natalia Quici<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>DQRA, CNEA-CONICET, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina. <sup>2</sup>Centro Tecnologías Químicas, FRBA-UTN, Medrano 951, 1179, CABA, Argentina. <sup>3</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada, GlyA, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina. <sup>4</sup>INN, CNEA-CONICET, Gral. Paz 1499, San Martín, Buenos Aires, Argentina. <sup>5</sup>Laboratorio de Cristalografía Aplicada, ECyT-UNSAM, Martín de Irigoyen 3100, San Martín, 1650, Buenos Aires, Argentina. \*vnmontesinos@gmail.com

La inmovilización de nanopartículas de hierro cerivalente (FeNPs) en soportes poliméricos es una estrategia promisoriosa para su uso en la remoción de contaminantes acuosos a través de sistemas de lecho fijo. En el presente trabajo se mostrará la caracterización de nanocompuestos (NCs) de FeNPs inmovilizadas en poliacrilonitrilo (PAN)<sup>1</sup>. Se analizarán tanto la morfología, estructura, composición y propiedades magnéticas del material de soporte como de las nanopartículas encapsuladas. Finalmente se analizará el potencial de las propiedades magnéticas de los NCs para el monitoreo de su reactividad *in operando*.

**Síntesis:** Los NCs fueron sintetizados por goteo de una suspensión formada por FeNPs, PAN y dimetilsulfóxido en una solución 0,01 M de NaOH. Las esferas obtenidas fueron secadas a 50 °C durante una noche y luego tratadas térmicamente durante 3 h a 230 °C para mejorar su resistencia mecánica. Se produjeron NCs con diferente carga de FeNPs en el rango 0-27% de Fe m/m y aquellos conteniendo 17% y 27% de Fe fueron adicionalmente calcinados a 180 °C y 280 °C.

**Caracterización:** Los NCs y las nanopartículas libres fueron caracterizados por microscopía SEM-EDS, XRD, espectroscopía Mössbauer, FTIR, porosimetría y VSM (por su sigla en inglés, *Vibrating Sample Spectrometry*). El análisis por VSM se realizó antes y después de hacer reaccionar durante 4 h a los NCs con 27% de FeNPs en una solución 65 µM de Cr(VI) a pH 3.

**Resultados:** De acuerdo con el análisis de porosimetría y microscopía SEM-EDS, se obtuvieron esferas de PAN milimétricas con porosidad distribuida jerárquicamente (macro- y mesoporosidad). Un corte transversal de las esferas permitió observar el desarrollo de canales de diámetro interno decreciente hacia el exterior. Las FeNPs fueron encontradas formando aglomerados micrométricos con presencia preponderante de la fase  $\alpha$ -Fe hasta 230 °C, según se vio por XRD.

El análisis de los espectros de FTIR de los NCs mostró la transformación de la estructura molecular de PAN de una cadena alifática de forma lineal a una estructura de tipo escalera al aumentar la temperatura del tratamiento térmico.

Por espectroscopía Mössbauer se determinó que de un 90% de Fe(0), los NCs tratados a 230 °C conservaron un 50% de Fe(0) remanente<sup>2</sup>. Las restantes fases de hierro serían magnetita/maghemita y/o akaganeíta.

Las curvas de histéresis obtenidas por VSM mostraron una disminución de la magnetización de saturación ( $M_s$ ) al aumentar la temperatura de tratamiento térmico. Este hecho es consistente con la reducción de la proporción de  $\alpha$ -Fe por oxidación, siendo que los óxidos poseen menor susceptibilidad magnética que el hierro metálico.

El Fe(0) también puede oxidarse por reacción con Cr(VI), un contaminante modelo, para formar oxo(hidróxidos) de Cr(III) y Fe(III)<sup>3</sup>. Se observó que a mayor remoción de Cr(VI) se obtiene mayor disminución de  $M_s$ .

**Palabras Clave:** FeNPs, PAN, magnetismo, nanocompuestos.

#### Referencias

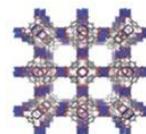
<sup>1</sup>S. J. Tesh and T. B. Scott, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 6056.

<sup>2</sup>J. Kašlík, J. Kolařík, J. Filip, I. Medřík, O. Tomanec, M. Petr, O. Malina, R. Zbořil and P. G. Tratnyek, *Chem. Eng. J.*, 2018, **354**, 335.

<sup>3</sup>V. Nahuel Montesinos, N. Quici, E. Beatriz Halac, A. G. Leyva, G. Custo, S. Bengio, G. Zampieri and M. I. Litter, *Chem. Eng. J.*, 2014, **244**, 569.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



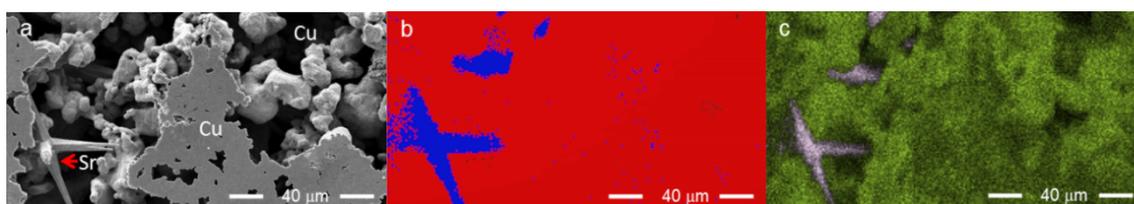
### Caracterización por SEM, HT-XRD y DSC de los electrodos de Cu obtenidos por combinación de manufactura aditiva por Impresión 3-D durante la reacción de electro-reducción de $\text{Sr}^{+2}$

Franco Cornacchiulo<sup>1</sup>, Agustín Ávalos<sup>1</sup>, María d. I. A. Cangiano<sup>2</sup> y Marcelo R. Esquivel<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Instituto Sábató (CNEA-UNSAM) Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>FICA - INTEQUI (UNSL-CONICET) Villa Mercedes, San Luis, Argentina.

<sup>3</sup>Centro Atómico Bariloche (CNEA-CONICET) Bariloche, Río Negro, Argentina. <sup>4</sup>UNCo Bariloche, Bariloche, Río Negro, Argentina. [esquivel@cab.cnea.gov.ar](mailto:esquivel@cab.cnea.gov.ar)

La captura de estroncio es de interés nuclear y de las ciencias de la salud, ya que como radioisótopo ( $^{90}\text{Sr}$ ) o como ion  $\text{Sr}^{+2}$  debe ser removido de los volúmenes acuosos en los que se encuentra por los riesgos que representa su contacto o ingesta para la salud humana. La captura puede realizarse por electro-reducción en medio acuoso. Por ello es de gran interés, la caracterización multi-técnica de electrodos de Cu obtenidos por manufactura aditiva por impresión 3-D. La caracterización es realizada para analizar la evolución morfológica y microestructural de los mismos a fin de determinar las etapas de reacción durante la reducción de  $\text{Sr}^{+2}$ . Los moldes producidos por manufactura aditiva y los electrodos producidos por compresión y tratamiento térmico en  $\text{Ar}/\text{H}_2$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , son caracterizados por difracción de rayos X de alta temperatura (HT-XRD, PANalytical Empyrean asociado a una Cámara ANTON PAAR HT 1200 K). La técnica es utilizada para determinar las estructuras presentes en el molde de conformado de ácido poliláctico (PLA). Para estudiar la morfología y fases presentes en los productos se utilizan las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM, FEI INSPECT S50) y sus técnicas asociadas y por calorimetría diferencial de barrido (DSC, TA Instruments 2910). La caracterización de los parámetros de reacción se realizó mediante el seguimiento automatizado por equipo multiparamétrico (pH, ODS, conductividad, temperatura) en función del tiempo. La Figura 1a muestra una imagen de SEM obtenida en modo emisor (FEI-INSPECT S50) del cátodo de Cu luego de 5 min de reacción. En dicha figura se observan tres morfologías diferentes. La primera es una estrella indicada por una flecha roja. La segunda es una distribución de partículas de tamaños cercanos a los  $10\text{ }\mu\text{m}$  y la tercera es una placa. En la Figura 1 b, se presenta el diagrama de asignación de píxeles correspondiente a la misma región de interés para el mapeo composicional por EDS (EDAX OCTANE PRO). En la Figura 1c se muestra el mapeo composicional de la imagen 1a. El color gris-azulado corresponde a la señal L de Sr mientras que el color verde a la señal K de Cu.



**Figura 1.** a. Imagen SEM. b. Asignación de píxeles (100% asignado). c. Mapeo composicional por EDS

La reacción afecta morfológicamente los electrodos y produce la deposición de Sr. La morfología de crecimiento está inducida por el cambio de pH (de 7 a 12) y por la evolución simultánea de  $\text{H}_2(\text{g})$  en el mismo sitio. En esa misma Figura, se muestra la morfología inicial, consistente en partículas semiesferoidales, del electrodo de Cu. A medida que la reacción progresa el Cu es morfológicamente afectado conformando chapas. El cambio de morfología también se produce en el ánodo debido a la evolución de  $\text{O}_2(\text{g})$ . La reacción se detiene a medida que el volumen del cátodo se cubre de Sr y la generación de  $(\text{OH}^-)$  en el ánodo se agota. Este proceso muestra que la captura del ion es factible y que los productos de reacción ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) no son ambientalmente nocivos.

**Palabras Clave:** SEM, XRD, DSC, Impresión 3-D,

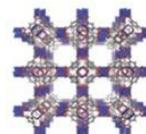
**Referencias y agradecimientos:** Se agradece a CNEA por el financiamiento de las becas de F. Cornacchiulo y A. Ávalos (Instituto Sábató-UNSAM). Se agradece a Universidad Nacional del Comahue (PI-B202) por financiamiento parcial.



# CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales

## 1er Encuentro Virtual

### 9 al 11 de Septiembre de 2020

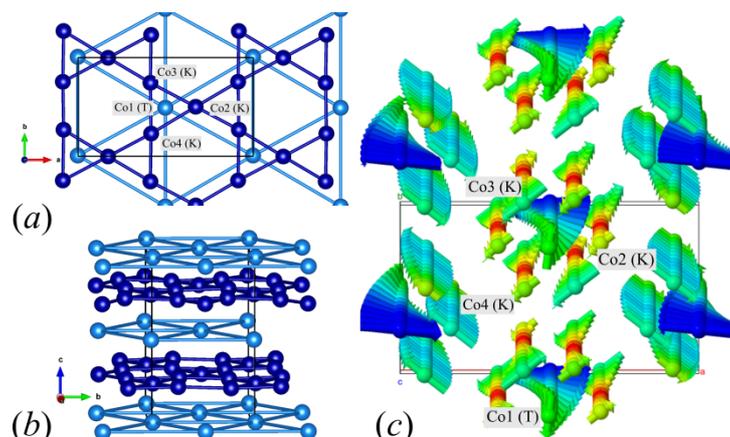


#### Difracción de neutrones para la caracterización de estructuras magnéticas en muestras policristalinas

Gabriela Aurelio<sup>1,2</sup>, Javier H. Lohr<sup>1</sup>, Ana L. Larralde<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica. Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones, Bariloche, Argentina. <sup>2</sup>CONICET. <sup>3</sup>Laboratorio de Cristalografía Aplicada, Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín. gaurelio@cab.cnea.gov.ar

En esta charla se presentarán los fundamentos básicos de la técnica de difracción de neutrones en muestras en polvo combinada con el análisis de simetrías, para la determinación del ordenamiento de espines en fases ordenadas de materiales magnéticos. A modo de ejemplo se presentarán resultados recientes sobre la determinación de una fase antiferromagnética incommensurada que sólo se estabiliza en un intervalo acotado de temperatura en el óxido magnetoelectrico  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  dopado con niveles bajos de Sr en el sitio del Ca. Varios indicios indirectos de la existencia de esta fase se encontraban dispersos en la literatura para diferentes sustituciones realizadas al compuesto patrón, pero no se había resuelto su estructura magnética. Para encontrar este complejo esquema de modulaciones de los espines en  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BaCo}_4\text{O}_7$  (Fig. 1) realizamos varios experimentos de difracción de neutrones en el ILL (Francia) y en PSI (Suiza) en función de la temperatura y el grado de sustitución, y utilizamos el formalismo de la teoría de grupos supersaciales para el análisis de las simetrías posibles implementado en el método Rietveld.



**Figura 1.** (a) y (b) Vistas de la red de átomos de cobalto en la estructura  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ . Los átomos celestes representan una capa con geometría triangular, mientras que los azules forman capas con estructura Kagomé. (c) Orden magnético incommensurado en muestras dopadas con Sr. Se grafican 12 celdas unidad a lo largo del eje c, que corresponden a  $\frac{1}{4}$  de la periodicidad de la fase.

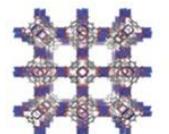
**Palabras Clave:** difracción de neutrones, cristalografía, magnetismo, frustración.



# CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales

## 1er Encuentro Virtual

### 9 al 11 de Septiembre de 2020



## Caracterización de polimorfos y transformaciones de fase en sólidos cristalinos

Sebastián A. Suarez<sup>1</sup> y Florencia Di Salvo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>DQIAYQF, FCEN, UBA. Bs As, Argentina. INQUIMAE-CONICET, Bs As, Argentina. seba@qi.fcen.uba.ar, flor@qi.fcen.uba.ar

La cristalografía, el crecimiento cristalino y las técnicas de caracterización de materiales cristalinos son herramientas importantes para los profesionales que se desempeñan tanto en el ámbito académico como así también, en el sector productivo. El polimorfismo es la capacidad que presentan algunos compuestos de cristalizar en formas cristalinas diferentes, y es probablemente uno de los fenómenos más fascinantes de la química del estado sólido. Es por esto que es necesario caracterizar físicamente cada una de las formas cristalinas asociadas a un compuesto y/o al proceso de obtención de cada una de ellas, con el mayor número posible de técnicas experimentales de estado sólido. En la Figura 1 se describen brevemente algunas de las técnicas más utilizadas en nuestro grupo de trabajo: microscopía óptica de luz polarizada, análisis térmicos (TGA, DSC), difracción de rayos X (monocristal y polvos), espectroscopías vibracionales y cálculos de estructura electrónica.

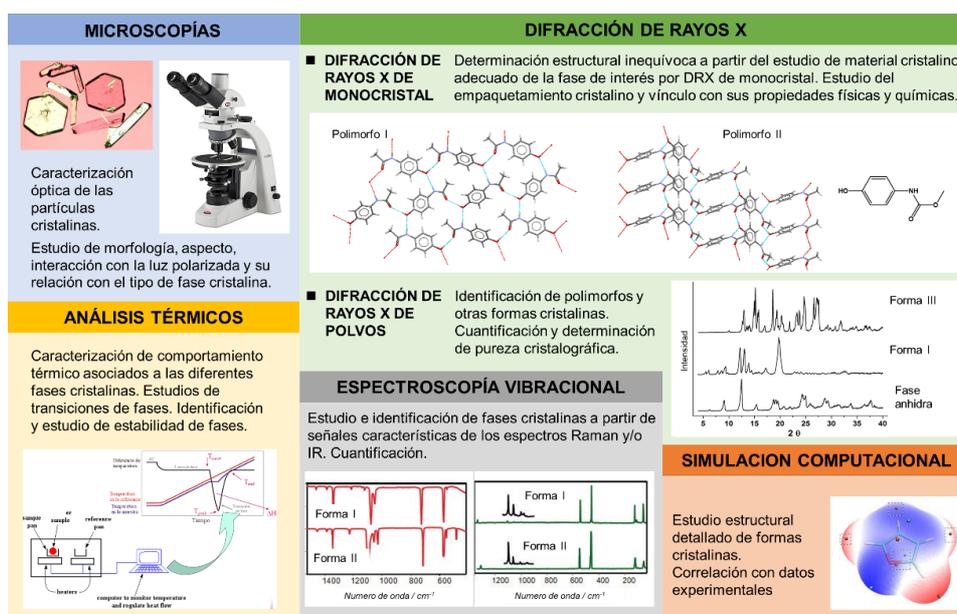


Figura 1. Técnicas de caracterización de sistemas sólidos cristalinos y otros sistemas ordenados

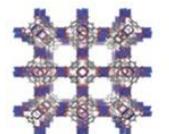
A modo ilustrativo, en este trabajo se discutirán tres ejemplos que fueron abordados por las distintas técnicas experimentales mencionadas anteriormente (Figura 1). En el primero, se discute una transición de fase de primer orden reversible en una terpiridina sustituida (la cual presenta una relación del tipo grupo-subgrupo),<sup>1</sup> en el segundo, se lleva a cabo un análisis de polimorfismo y transformación de fase irreversible en una molécula orgánica aromática simple,<sup>2</sup> y por último, se investiga polimorfismo conformacional en complejos de Ir(III), sistemas que son análogos a ciertas metalodrogas de Ru(II).<sup>3</sup> En todos los casos, las estabildades relativas de las fases se explican en la base tanto de las interacciones no covalentes que operan en cada estructura como de cálculos de estructura electrónica.

**Palabras Clave:** Difracción de rayos X, Calorimetría Diferencial de Barrido, Microscopía Óptica, Simulación Computacional, Espectroscopías vibracionales, Sólidos cristalinos, Polimorfismo, Transiciones de fases.

**Referencias y agradecimientos:** 1. Acta Cryst. (2015), B71, 805-813 (<https://doi.org/10.1107/S205252061501937X>), 2. Acta Cryst. (2017), C73, 1137-1143 (<https://doi.org/10.1107/S2053229617016795>); 3. Acta Cryst. (2017), B73, 1032-1042 (<https://doi.org/10.1107/S2052520617011490>). Trabajo realizado en el Grupo de Química Estructural & Ingeniería Cristalina (<http://qcris.ti.fcen.uba.ar/>) y de Servicios a Terceros (<http://drx.qi.fcen.uba.ar/>) del INQUIMAE-CONICET, FCEN-UBA.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización superficial de la interacción de Cu(II) con monocapas autoensambladas terminadas en grupos alcohol y ácido carboxílico

Celeste Magallanes\*, Graciela González, Lucila Méndez De Leo.

Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.  
\* celeste@qi.fcen.uba.ar

Una forma de lograr superficies con propiedades controladas y ajustables es modificarlas con películas moleculares bien definidas. En particular, el autoensamblaje de tioles sobre oro es un método que proporciona una forma cómoda y sencilla de crear una película molecular delgada y muy ordenada con propiedades químicas y eléctricas adaptables. Por otro lado, los iones de metales pesados son contaminantes comunes en el agua y pueden causar graves daños a la salud. No son biodegradables y pueden bioacumularse.<sup>1</sup>

En este trabajo, se estudió la afinidad del ion cobre (II) a monocapas autoensambladas (SAM) de tioles bifuncionales sobre oro. Los tioles elegidos dejan expuestos grupos hidroxilo y ácido carboxílico, como se muestra en la figura 1. Se utilizó espectroscopia infrarroja de reflexión por absorción con modulación de polarización (PM-IRRAS) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para la caracterización fisicoquímica de la estructura y la relación estructura-función de las superficies modificadas como así también su interacción con el ion Cu (II) y la influencia de la longitud de la cadena de alquilo. PM-IRRAS proporcionó información sobre los grupos funcionales presentes en la superficie, su entorno y cómo se modificaron con la presencia del ion. Además, XPS proporcionó información sobre la presencia de cobre en todas las monocapas probadas y sobre las relaciones elementales entre S:Cu en cada paso del tratamiento.

Los resultados mostraron que todas las SAM retenían cantidades similares de cobre y que, para los tioles de cadena corta, el cobre estaba conectado eléctricamente al electrodo. Además, tras la interacción con la solución de cobre, la mayoría de los grupos ácidos se desprotonaron, formando un complejo con el catión de cobre. Finalmente, se relacionan las características analizadas con la respuesta electroquímica obtenida al reducir los iones cobre adsorbidos en las diferentes funcionalizaciones.<sup>2</sup>

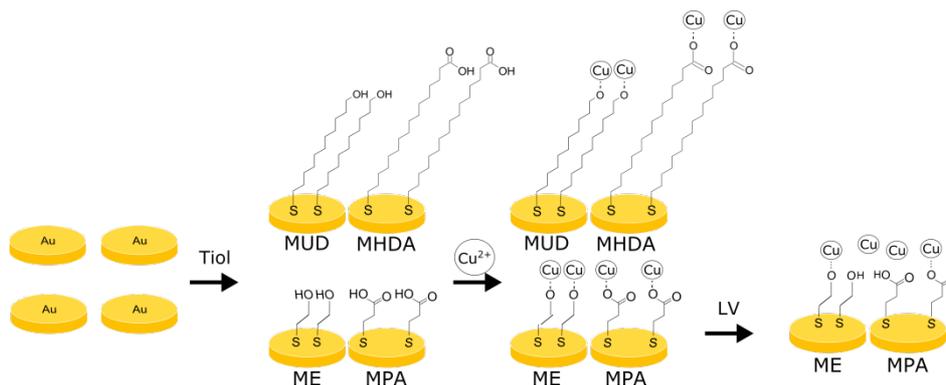


Figura 1. Esquema del procedimiento experimental.

**Palabras Clave:** Monocapas autoensambladas, Electroquímica, PMIRRAS, XPS, Tioles.

#### Referencias:

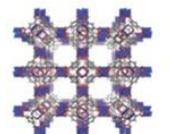
<sup>1</sup> Brewer, G. J. The Risks of Copper Toxicity Contributing to Cognitive Decline in the Aging Population and to Alzheimer's Disease. *J Am Coll Nutr* 2009, 28 (3), 238–242.

<sup>2</sup> Magallanes, C. Interaction of Aqueous Cu(II) with Carboxylic Acid and Alcohol Terminated Self Assembled Monolayers: Surface and Interfacial Characterization. *Surf Sci* 2020, 692, 121529.

Se agradece a OPCW, CONICET, UBA, ANPCyT y ADIMRA.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

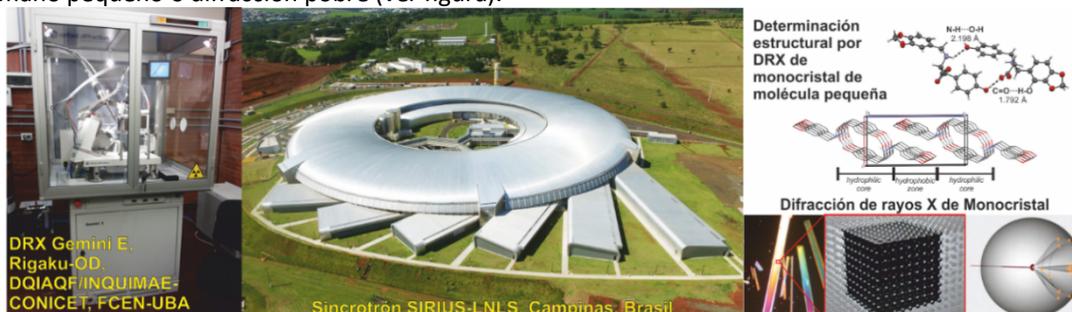


### Estudios de difracción de rayos X de monocristal aplicados para el desarrollo de proyectos de ingeniería cristalina y química estructural

Florencia Di Salvo y Sebastián A. Suarez

DQIAyQF, FCEN, UBA; INQUIMAE-CONICET, Ciudad de Buenos Aires, Argentina. flor@qi.fcen.uba.ar, [seba@qi.fcen.uba.ar](mailto:seba@qi.fcen.uba.ar)

La Ingeniería Cristalina (del inglés *Crystal Engineering*) es una disciplina que alberga como principales intereses el diseño y la síntesis de estructuras cristalinas con propiedades deseadas, basándose en la comprensión y la explotación de las interacciones intermoleculares.<sup>1</sup> Por lo tanto, para su desarrollo, es esencial realizar estudios de difracción de rayos X (DRX) de monocristal de alta calidad que conduzcan con éxito a la determinación de la estructura molecular y supramolecular de los sistemas estudiados. Esta técnica, implica el uso de cristalografía para estudiar los problemas que son principalmente de naturaleza química y proporciona mediciones exactas y precisas de los parámetros estructurales de una manera que ningún otro método puede hacerlo. La misma se puede aplicar a compuestos de interés para la química, la biología, la fisicoquímica, la ciencia de materiales y la mineralogía, entre las más importantes. En este trabajo presentaremos los estudios estructurales de DRX de monocristal de diferentes sistemas de moléculas pequeñas con aplicaciones en diferentes áreas, utilizando datos obtenidos tanto en un equipo de laboratorio como colectados en la línea de haz MX2 del LNLS (Laboratorio Nacional de Luz de Sincrotrón, Campinas, Brasil), para muestras que presentaron algunas limitaciones como por ejemplo, tamaño pequeño o difracción pobre (ver figura).



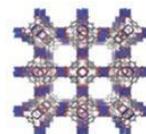
El primer ejemplo se vincula con la ciencia de los materiales. Para poder comprender los mecanismos de autoensamblado que dan lugar a la formación de diferentes tipos de materiales y sus propiedades, como son por ejemplo los geles supramoleculares, es necesario contar con la información estructural de las moléculas que actúan como bloques de construcción y el tipo de interacciones intermoleculares que puedan desarrollarse.<sup>2</sup> Esta información es proporcionada por los estudios por DRX de monocristal. En el segundo ejemplo mostraremos la aplicación de esta técnica para determinar la configuración absoluta de moléculas quirales. Esta información es de gran relevancia para la investigación de los productos naturales y para el desarrollo y estudio de fármacos, entre otros. Mostraremos los resultados obtenidos para dos productos naturales, como ejemplos representativos.<sup>3</sup> Por último, discutiremos la utilidad de la técnica para la determinación de estructuras cristalinas de complejos de coordinación. El uso de diferentes espectroscopías para la determinación estructural de sistemas polinucleares y polímeros de coordinación presenta grandes limitaciones. Los datos de DRX de monocristal permiten conocer de manera precisa la estructura de este tipo de sistemas y además, es permite correlacionar las características estructurales con sus propiedades físicas y químicas.<sup>4</sup>

**Palabras Clave:** difracción de rayos X de monocristal, ingeniería cristalina, química estructural, cristalografía.

**Referencias:** 1. G. R. Desiraju. *Crystal Engineering: The design of Organic Solids*, 1989, Elsevier. 2. a) *New J. Chem.*, 2020,44, 8198-8208, <https://doi.org/10.1039/D0NJ01440K>; b) *Acta Cryst.* (2016). B72, 693–701, <https://doi.org/10.1107/S2052520616009835>. 3. *Acta Cryst.* (2017). C73, 451–457, <https://doi.org/10.1107/S2053229617006817>. 4. *Acta Cryst. B* (2020), en prensa. Web del Grupo de Química Estructural & Ingeniería Cristalina: <http://qcryst.qi.fcen.uba.ar/> y de Servicios Difracción del INQUIMAE-CONICET, FCEN-UBA: (<http://drx.qi.fcen.uba.ar/>)



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



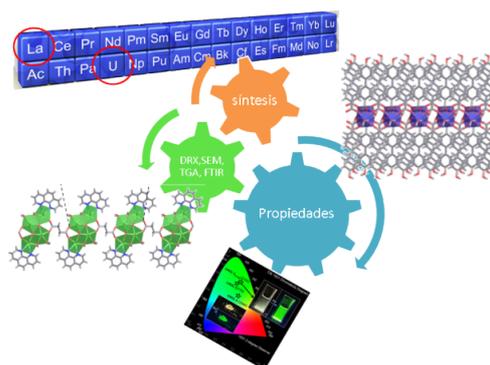
### Caracterización de dos polímeros de coordinación unidimensionales basados en elementos del "bloque f"

Germán E. Gomez<sup>1</sup>, Diego Onna<sup>2,3</sup>, Richard F. D'vries<sup>4</sup>, Beatriz C. Barja<sup>3</sup>, Javier Ellena<sup>5</sup>, Griselda E. Narda<sup>1</sup> y Galo J. A. A. Soler-Illia<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Área de Química General e Inorgánica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Chacabuco y Pedernera, Universidad Nacional de San Luis, Almirante Brown, 1455, 5700 San Luis, Argentina. germangomez1986@gmail.com. <sup>2</sup> Instituto de Química, Física de los Materiales, Medioambiente y Energía (INQUIMAE-CONICET), DQIAQF, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, C1428EHA-Bs. As., Argentina. diego.onna@qi.fcen.uba.ar. <sup>3</sup> Instituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de San Martín (INS-UNSAM), Av. 25 de Mayo 1021, Bs. As., Argentina. <sup>4</sup> Universidad Santiago de Cali, Calle 5 # 62-00, Cali, Colombia. <sup>5</sup> Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, A. Trabalhador São-carlense, nº 400 Parque Arnold Schimidt, São Carlos, São Paulo, 13566-590, Brasil.

Los polímeros de coordinación (PCs) son redes orgánicas-inorgánicas que durante los últimos años han despertado un gran interés por ser nuevos materiales multifuncionales con una amplia variedad de aplicaciones [1][2]. En este contexto, la elección de los lantánidos y actínidos como bloques de construcción, ofrece grandes posibilidades hacia la obtención de polímeros de coordinación luminiscentes con potenciales aplicaciones tecnológicas [3]. En este trabajo se desarrollarán las caracterizaciones necesarias para dos materiales cuyo ensamblado en condiciones solvotermales dio lugar a cadenas 1D. Considerando la naturaleza del ion metálico y del ligando ambos sistemas exhibieron distintos procesos de transferencia de energía.

Por un lado, presentamos a una fase basada en  $\text{La}^{3+}$  y el ligando 4'-hidroxi-4-bifenilcarboxilato (4-OHBBA), con fórmula  $[\text{La}(4\text{-OHBBA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  que cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $\text{P2}_1/\text{c}$  [4]. Por otro lado, la combinación entre uranilo  $[\text{UO}_2]^{2+}$ , succinato y 1,10-fenantrolina genera una fase con fórmula  $[(\text{UO}_2)_2(\text{phen})(\text{succ})_{0.5}(\text{OH})(\text{O})_4(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  y que cristaliza en el grupo espacial triclinico  $\text{P}\bar{1}$  [5]. Se hará foco en la determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal y de polvos (DRX), complementada por técnicas de análisis vibracional (FTIR) y térmico (TGA). Finalmente se analizan propiedades luminiscentes fuertemente asociadas a la naturaleza de los bloques constitutivos.



**Palabras Clave:** polímeros de coordinación, luminiscencia, DRX, TGA, SEM

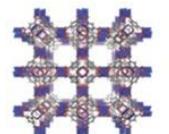
#### Referencias:

- [1] Li, B., Wen, H.-M., Cui, Y., Zhou, W., Qian, G. and Chen, B., *Adv. Mater.*, 2016, 28: 8819-8860.
- [2] G. E. Gomez, E. V. Brusau, G. E. Narda, G. J. A. A. Soler Illia, *Eur.J. Inorg.Chem.*, 2018, 2452-2460.
- [3] G. E. Gomez, F. Roncaroli, *Inorg. Chimica Acta*, 2020, 119926.
- [4] R. F. D'vries, G. E. Gomez, L. P. Mondragon, D. Onna, B. C. Barja, G. J. A. A. Soler-Illia, J. Ellena, *J. of Solid State Chemistry*, 2019, 274, 322-328.
- [5] G. E. Gomez, D. Onna, R. F. D'vries, B. C. Barja, J. Ellena, G. E. Narda, G. J. A. A. Soler-Illia, *J. Mater. Chem. C*, 2020, <https://doi.org/10.1039/D0TC02623A>.

**Agradecimientos:** Los autores desean agradecer a los proyectos PICT-2018-03583, PICT-2016-3017, PIP 820CO, PROICO 02-2016 por los financiamientos.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

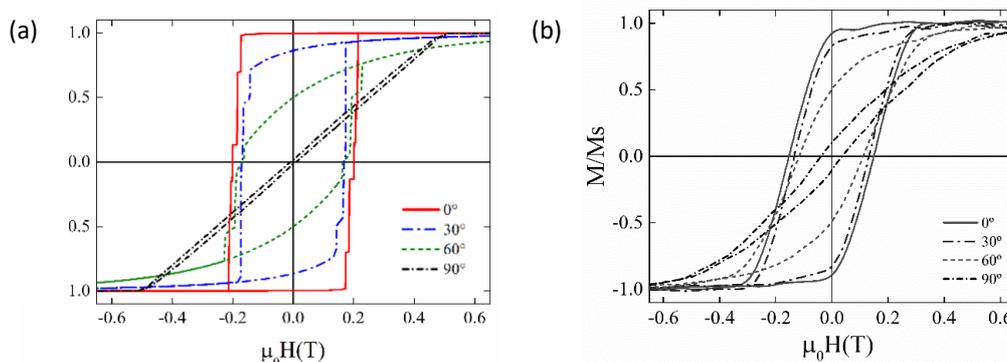


### Propiedades magnéticas de nanohilos de Permalloy: Un análisis comparativo entre experimento y simulación

Diana M. Arciniegas Jaimes<sup>1</sup>, Sofía Raviolo<sup>1,2</sup>, Alejandro Pereira<sup>3</sup>, Omar Linarez Pérez<sup>4</sup>, Juan Escrig<sup>5,6</sup>, Noelia Bajales<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>CONICET, IFEG, 5000 Córdoba, Argentina. <sup>2</sup>Universidad Nacional de Córdoba, FaMAF, 5000 Córdoba, Argentina. <sup>3</sup>Department of Sciences, Faculty of Liberal Arts, University Adolfo Ibáñez, 7941169 Santiago, Chile. <sup>4</sup> CONICET-INFIQC, FCQ-UNC, 5000, Córdoba, Argentina. <sup>5</sup>Department of Physics, Universidad de Santiago de Chile, USACH, 9170124 Santiago, Chile. <sup>6</sup>Center for the Development of Nanoscience and Nanotechnology, 9170124 Santiago, Chile. dmarcini@gmail.com.

Las nanoestructuras unidimensionales son consideradas atractivos componentes para el desarrollo de nuevos materiales avanzados, de interés en diversas aplicaciones tecnológicas [1]. Con el objetivo de contribuir al estudio de sus propiedades magnéticas, presentamos resultados de simulaciones micromagnéticas obtenidas para un arreglo de nanohilos (NHs) de Permalloy (Py) de 30 nm de diámetro y 1  $\mu\text{m}$  de longitud. Asimismo, se muestran resultados experimentales sobre la caracterización estructural y magnética de NHs de Py sintetizados mediante electrodeposición AC en membranas de alúmina mesoporosa, obtenidas previamente a través de anodización doble [2, 3]. Con el fin de comprender los modos de reversión de la magnetización operativos para los NHs, comparamos las curvas de histéresis experimentales con aquellas obtenidas de las simulaciones micromagnéticas, tanto para una configuración individual como para un arreglo de siete NHs idénticos. Observamos un notable acuerdo entre los valores de coercitividad y remanencia experimentales obtenidos para arreglos de NHs con los obtenidos a partir de las simulaciones para conjuntos de NHs. Además, las curvas de histéresis simuladas para el del arreglo revelan la presencia de saltos en la magnetización, los cuales son proporcionales al número de NHs que invierten su magnetización. Este último efecto podría proporcionar una interesante estrategia para controlar el comportamiento de NHs embebidos en dispositivos magnéticos, en los cuales sus propiedades químicas son relevantes. Además, complementamos la caracterización magnética con resultados sobre la composición química y comportamiento electroquímico de los NHs de Py sintetizados.



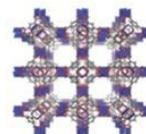
**Figura 1.** Comparación entre ciclos de histéresis de NHs de Py correspondientes a resultados: a) de simulación de un arreglo de 7 NHs idénticos y b) experimentales. Las curvas están normalizadas a la magnetización de saturación en ambos casos.

**Palabras Clave:** Nanohilos de Permalloy, SEM, DRX, VSM, Simulaciones micromagnéticas.

**Referencias y agradecimientos:** [1] A. Masotti, A. Caporali, Preparation of magnetic carbon nanotubes (Mag-CNTs) for biomedical and biotechnological applications, *Int. J. Mol. Sci.* 14 (2013) 24619–24642. [2] S. Raviolo, A. Pereira, D. M. Arciniegas Jaimes, J. Escrig, N. Bajales, Angular dependence of the magnetic properties of Permalloy nanowire arrays: A comparative analysis between experiment and simulation, *J. Magn. Magn. Mater.* 499 (2020) 166240. [3] F. Meneses, A. Pedernera, C. Blanco, N. Bajales, S.E. Urreta, P.G. Bercoff, L10-FeNi ordered phase in AC electrodeposited iron-nickel biphasic nanowires, *J. Alloys Compd.* 25 (2018) 373–381. Se agradece al LAMARX-FAMAF.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Estudio XANES de la oxidación de tioles biológicos catalizada por *clusters* atómicos de Ag<sub>5</sub>

J. M. Devida<sup>1\*</sup>, L. J. Giovanetti<sup>1</sup>, D. Buceta<sup>2</sup>, M. A. López-Quintela<sup>2</sup>, F. G. Requejo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA - CONICET, La Plata, Argentina <sup>2</sup> Department of Physical Chemistry, Fac. Chemistry and Nanomag Laboratory, IIT. University of Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, Spain. Email: jmdevida@gmail.com

Un extenso grupo de proteínas y oligopéptidos han sido reportados como esenciales por su rol en la regulación de la homeostasis redox. Esta regulación involucra distintos procesos catalíticos que incluye la oxidación, y su posterior reducción, de los tioles presentes en residuos de cisteína (Cys-SH), los cuales son susceptibles a la oxidación bajo pH fisiológico<sup>1</sup>. A su vez, ha sido reportada la capacidad de *clusters* atómicos cuánticos (AQC) para reacciones de oxidación catalítica<sup>2</sup>. En este trabajo, hemos estudiado la capacidad catalítica de Ag<sub>5</sub>-AQC para oxidar al azufre en cisteína, como molécula modelo, como así también en tioredoxina, una proteína interviniente en el proceso de regulación redox celular. Para este propósito, se realizaron caracterizaciones de las especies de azufre, antes y luego del agregado de Ag<sub>5</sub>-AQC, a través del análisis del espectro XANES (X-ray absorption near edge structure spectroscopy) en el borde K del azufre (2470eV).

Los experimentos XANES fueron realizados en la línea SXS del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil). Las muestras de cisteína fueron preparadas por “drop casting” en discos de carbono (Ted Pella, Inc<sup>®</sup>), colocados en una cámara de ultra alto vacío (UHV), con una concentración suficiente para obtener una señal de azufre detectable. Para el caso de las medidas de Tioredoxina, las mismas se realizaron en una celda líquida diseñada *ad-hoc* en la que se modificó el entorno incorporando diferentes concentraciones de especies reactivas de oxígeno. En todos los casos se utilizó buffer fosfato salino (PBS) como solvente para las mezclas de reacción, a fin de mantener los valores de pH y fuerza iónica acordes al entorno fisiológico.

Observamos que el azufre de los tioles en ambos compuestos estudiados, es fuertemente oxidado en presencia de los AQC, permitiendo alcanzar, para los tiempos y las condiciones experimentales, estados de oxidación +6. No obstante, al cambiar las relaciones de concentración entre tres y seis órdenes de magnitud, el estado final de oxidación para el caso de la cisteína se ve modificado hacia una menor proporción de especies oxidadas, incluyendo estadios intermedios. Mediante la espectroscopía XANES pudimos caracterizar la proporción e identidad de las especies de azufre obtenidas en cada ambiente. El efecto de la oxidación de los tioles, en presencia de AQC también fue observado para el caso de la tioredoxina. A su vez, para la catálisis oxidativa con el agregado de especies reactivas de oxígeno (ROS), se pudo comprobar un efecto sinérgico entre los AQC y las ROS aumentando sustancialmente la proporción de especies oxidadas en el estado final. Finalmente, se puede mostrar la capacidad de la espectroscopía XANES para la caracterización de especies de azufre en diferentes moléculas, pudiendo identificar los cambios químicos, para aportar al conocimiento sobre los posibles mecanismos de reacción.

Palabras clave: XANES, *Clusters* Atómicos, Tioles, Catálisis Oxidativa

#### Referencias:

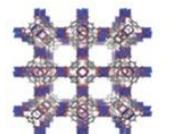
- 1 - Thomas, J., Poland, B., Honzatko, R. Arch Biochem Biophys. 1995;319(1):1-9.
- 2 - Corma, A.; Concepción, P.; Boronat, M.; Sabater, M. J.; Navas, J.; Yacaman, M. J.; Larios, E.; Posadas, A.; López-Quintela, M. A.; Buceta, D.; et al. Nat. Chem. 2013, 5, 775–781.

#### Agradecimientos:

Las medidas fueron realizadas con radiación de sincrotrón en el Laboratorio Nacional de Luz de Sincrotron de Campinas, Brasil. El trabajo fue financiado por el CNPEM y por ANPCyT a través del PICT 2015-2285



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Estudio del sistema $\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ para la producción de $\text{CH}_4$

María L. Grasso<sup>1,2</sup>, Sara Rozas Azcona<sup>3</sup>, Santiago Aparicio<sup>3</sup> y Fabiana Gennari<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Centro Atómico Bariloche (CNEA), Río Negro Argentina.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo (FCEN-UNCuyo), Mendoza, Argentina.

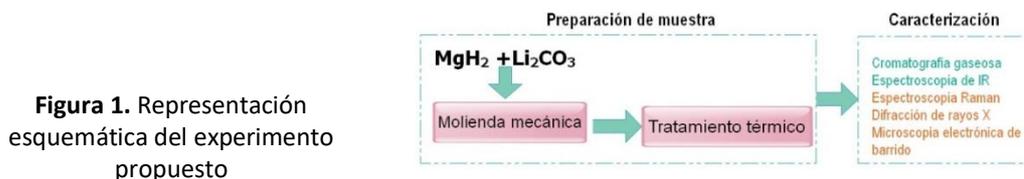
<sup>3</sup>Departamento de Química, Universidad de Burgos, Burgos, España.

<sup>4</sup>Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo (IB-UNCuyo), Río Negro, Argentina. grassomariaLaura@gmail.com

En las últimas tres décadas, la concentración de  $\text{CO}_2$  atmosférico y su influencia sobre el clima (un incremento de  $0.8^\circ\text{C}$  en la temperatura global respecto a la época preindustrial) y sobre los ecosistemas naturales (cambios en el suelo, la deforestación y la consecuente, pérdida de biodiversidad) han sido motivo de preocupación tanto en la comunidad científica como del público en general. Abunda la información científica que respalda lo anterior, siendo alarmante el incremento de la concentración del  $\text{CO}_2$  en la atmósfera: de 280 ppm (era preindustrial) a 425 ppm (2019) [1].

Una de las alternativas tecnológicas propuestas para la reducción de las emisiones de  $\text{CO}_2$  son la captura (desde la atmósfera o en los sitios de generación) y reutilización del gas para uso directo (elaboración de bebidas gasificadas y hielo seco, y para el llenado de extinguidores de incendio) o como materia prima para la fabricación de hidrocarburos sintéticos (como  $\text{CH}_4$ ), de plásticos (poliuretano) y alcoholes (metanol) [2]. Recientemente, la integración de los procesos de captura y reutilización de  $\text{CO}_2$  propone combinar la regeneración del material absorbente y la conversión catalítica del  $\text{CO}_2$  en productos de valor, reduciendo así, los costos asociados a la energía necesaria para regenerar el material que captura, la infraestructura del transporte y el almacenamiento del  $\text{CO}_2$  capturado. Adicionalmente, el remplazo de  $\text{CO}_2$  gaseoso presenta ventajas como la fácil manipulación al aire, la abundancia y bajo costo de los carbonatos. Luego, ha sido reportado el uso de hidruros ( $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{MgH}_2$  y  $\text{CaH}_2$ ) como fuente de  $\text{H}_2$  y de carbonatos ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) como fuente de  $\text{CO}_2$  para la producción de metano a partir de la hidrogenación del  $\text{CO}_2$  mediante tratamiento térmico [3,4] y por procesamiento mecanoquímico [5,6].

En este trabajo, se propone el estudio de la conversión de  $\text{CO}_2$  vía térmica utilizando  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{MgH}_2$  como materiales portadores de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{H}_2$ , respectivamente. Este estudio fue motivado por resultados previos, donde los autores reportan la producción selectiva de  $\text{CH}_4$  a partir de la interacción mecanoquímica del sistema  $\text{MgH}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$  en ausencia de catalizador y a temperatura ambiente. Las técnicas experimentales consideradas para el presente estudio incluyen la molienda mecánica de bolas utilizando un molino planetario para la preparación de las muestras. Luego, la reacción termoquímica se realizará en un reactor de acero inoxidable acoplado de un volumétrico de tipo Sieverts el cual permite seleccionar la temperatura y la presión durante el calentamiento. Por último, para la caracterización de las muestras se emplearán cromatografía de gases y espectroscopia de infrarrojo para analizar y cuantificar los productos gaseosos, y difracción de rayos X, espectroscopia Raman y microscopia electrónica de barrido para el estudio estructural y microestructural de los sólidos.

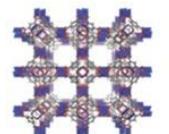


**Palabras Clave:** reutilización, dióxido de carbono, metano, hidrógeno

**Referencias y agradecimientos:** [1] NASA Global Climate Change, [2] A. Rafiee y col. J. Environ. Chem. Eng. 6 (2018), [3] B.-X. Dong y col. Energy Technol. 7 (2019), [4] G. Amica y col. Phys. Chem. Chem. Phys. 22 (2020), [5] J. Zhao y col. ACS Sustain. Chem. Eng. 7 (2019), [6] M.L. Grasso y col. J.CO<sub>2</sub> Util. 40 (2020). Los autores agradecen a: Proyecto Europeo Horizonte 2020 CO<sub>2</sub>MPRISE (No 734873), CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), ANPCyT (Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica) y CNEA (Comisión Nacional de Energía Atómica).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

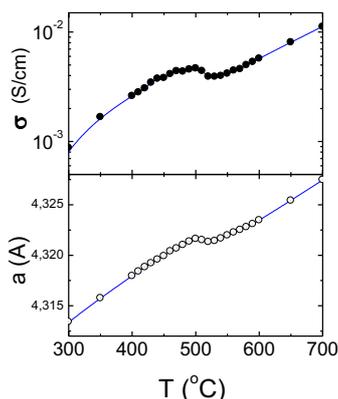


### Facilidades de caracterización en el Departamento Caracterización de Materiales: estudio de materiales para energías por SEM, XRD y mediciones *in-operando*

Federico R. Napolitano<sup>1,2</sup>, Juan F. Basbús<sup>1,2</sup>, Mauricio D. Arce<sup>1,2</sup>, Laura Baqué<sup>1,2</sup>, Marcelo Esquivel<sup>1,2</sup>, Paula Troyón<sup>1,2</sup>, Manuel Corte<sup>1,2</sup> y Adriana Serquis<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Departamento Caracterización de Materiales (DCM-GIA-CCNEA), S.C. de Bariloche, Argentina. <sup>2</sup>Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN-CNEA-CONICET), S.C. de Bariloche, Argentina. aserquis@cab.cnea.gov.ar

En el Departamento Caracterización de Materiales nos dedicamos al estudio de las propiedades termodinámicas, físicas y cristaloquímicas de óxidos complejos de relevancia académica y tecnológica incluyendo varios Proyectos de I+D+i de materiales para energías. Además, las facilidades de caracterización de materiales (SEM, XRD y TOF-SIMS) están abiertas a la comunidad a través del Sistema Nacional de Microscopía, el Sistema Nacional de Rayos X y del Sistema Nacional de Espectrometría de Masas. Nos interesa presentar todos los accesorios y configuraciones disponibles en estas facilidades que son capaces de brindar información complementaria de gran valor en el desarrollo de materiales para aplicaciones, como la posibilidad de usar cámaras de alta y baja temperatura y cambio de atmósferas.



**Figura 1.** Medición simultánea de conductividad ( $\sigma$ ) y del parámetro de red ( $a$ ) en función de temperatura en una muestra de  $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY) que presenta conductividad protónica [1]

En particular, se presenta el desarrollo de un dispositivo que permite la caracterización de varias propiedades de un material en forma simultánea en un amplio rango de atmósferas y temperaturas, lo que representa una notable ventaja a realizarlas en forma independiente dado que esas propiedades pueden estar fuertemente correlacionadas. El desarrollo de este dispositivo permite realizar experimentos de XRD (caracterización de estructura cristalográfica) tanto en nuestro laboratorio como ser adaptado para su uso en un sincrotrón (lo que posibilita también el uso de otras técnicas como EXAFS/XANES, caracterización de orden atómico local y estructura electrónica) en simultáneo con experimentos de caracterización de propiedades electroquímicas, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) por ejemplo, tanto en atmósfera oxidante como en reductora y entre temperaturas comprendidas en el rango de 20 a 800°C. Este dispositivo también cuenta con la capacidad de realizar experimentos *in-operando* de materiales de aplicación tecnológica con condiciones de trabajo demandantes, como ser los encontrados en las celdas de combustible de óxido sólido.

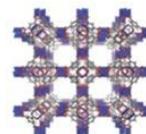
**Palabras Clave:** SEM, XRD, mediciones *in-operando*.

#### Referencias:

[1] Juan F. Basbús *et al*, ACS Appl. Energy Mater. 2020, 3, 2881–2892.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Estudio de catalizadores de platino obtenidos por electrodeposición para celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno

Silvina G. Ramos<sup>1,2</sup>, Gustavo A. Andreasen<sup>3</sup>, Alicia E. Ares<sup>1,2</sup>, Laydi Sofía Belarmino<sup>2</sup>, Facundo A. Glasel<sup>2</sup> y Walter E. Triaca<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Posadas-Misiones, Argentina. <sup>2</sup>Programa de Materiales y Físicoquímica (ProMyF), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN), UNaM, Posadas-Misiones, Argentina. <sup>3</sup>Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), La Plata, Argentina. <sup>4</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata-CONICET, La Plata-Buenos Aires, Argentina. ramossilar@gmail.com.ar

En celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno que operan a bajas temperaturas una de las principales limitaciones está asociada a la cinética lenta de la reacción catódica de electrorreducción de oxígeno<sup>[1]</sup>, lo que implica menor potencia de celda para un mismo voltaje. Se conoce que el platino es un efectivo catalizador para las reacciones involucradas en celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno, particularmente la reacción catódica de electrorreducción de oxígeno. Esta reacción en medio ácido depende fuertemente de la morfología superficial del platino en un amplio rango de sobrepotenciales, siendo favorecida sobre nanopartículas de platino con orientación cristalográfica tipo (111)<sup>[2]</sup>. Surge entonces la necesidad de desarrollar catalizadores efectivos, con estructura superficial selectiva, para que las reacciones electródicas involucradas en las celdas de combustible ocurran a velocidad y eficiencias máximas, minimizando las pérdidas de energía asociadas a los procesos de conversión de energía de estos dispositivos. En este trabajo se presenta el desarrollo de materiales catalíticos en base a platino con morfología bien caracterizada y definida para aplicaciones tecnológicas en sistemas de conversión de energía, tales como las celdas de combustible. El procedimiento involucra la aplicación de una técnica de electrodeposición mediante una rutina de ondas cuadradas de potencial repetitivas sobre sustratos de carbón inmersos en ácido cloroplatínico a 25 °C, entre límites de potencial de -0,2 V y 1,2 V y frecuencia constante de 1 kHz, lo que favorece la formación y crecimiento de catalizadores de platino con orientación cristalográfica preferencial<sup>[3]</sup>. Se determinó el tamaño de partícula, la distribución, la cantidad de material electrodepositado, la morfología y la orientación cristalográfica preferencial de los materiales catalíticos obtenidos. El grado de desarrollo del facetado de los catalizadores de platino se siguió a través de los cambios en la altura relativa de los picos de corriente voltamperométricos de los adátomos de hidrógeno fuerte y débilmente adsorbidos<sup>[2, 3]</sup>. Las medidas voltamperométricas fueron realizadas a 0,1 V/s en solución de ácido sulfúrico 0,5 M a 25 °C en la región de potencial de 0,05 a 0,60 V. Por voltamperometría cíclica se determinó el área superficial electroquímicamente activa de los electrodepósitos, a través de la carga de electrosorción de hidrógeno de los voltamperogramas. La carga neta para el proceso de electrodeposición se determinó utilizando un culombímetro electrónico y la cantidad de Pt electrodepositado por un método espectrofotométrico<sup>[4]</sup>. Los estudios de caracterización (SEM, TEM, XRD, voltamperometría cíclica) revelaron la presencia de nanopartículas de platino facetadas que exhiben caras triangulares y ángulos agudos<sup>[3]</sup>, que son características de la orientación cristalográfica preferencial tipo (111).

**Palabras Clave:** catalizadores, platino, electrodeposición, celdas de combustible.

#### Referencias:

- [1] Kinoshita, K., *Electrochemical oxygen technology*, John Wiley & Sons Inc., 1992.
- [2] Zubimendi, J. L., Andreasen, G., Triaca, W. E. (1995). The influence of Pt crystallite surface morphology on oxygen electroreduction. *Electrochim. Acta*, 40, 10, 1305-1314.
- [3] Arvía, J. A., Salvarezza, R. C., Triaca, W. E. (2004). Noble Metal Surfaces and Electrocatalysis. Review and Perspectives. *J. New. Mat. Electrochem. Systems*, 7, 133-143.
- [4] Balcerzak, M., Swiecicka, E., Balukiewicz, E. (1999). Determination of platinum and ruthenium in Pt and Pt-Ru catalysts with carbón support by direct and derivative spectrophotometry. *Talanta*, 48, 39-47.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización electroquímica de polímeros conjugados porosos de porfirinas. Aplicación como material para almacenamiento de energía.

Raúl A. Rubio<sup>1</sup>, Javier E. Durantini<sup>1</sup>, Daniel A. Heredia<sup>2</sup>, Edgardo E. Durantini<sup>2</sup>, Miguel A. Gervaldo<sup>1</sup> y Luis A. Otero<sup>1</sup>

1. IITEMA-CONICET, Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto-CONICET Agencia Postal Nro. 3, X5804BYA Río Cuarto, Córdoba, Argentina.
  2. IDAS-CONICET, Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto-CONICET Agencia Postal Nro. 3, X5804BYA Río Cuarto, Córdoba, Argentina.
  3. IQUIR-CONICET, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, S2002LRK Rosario, Argentina.
- Email de contacto: rrubio@exa.unrc.edu.ar

Los procesos de síntesis, caracterización y aplicación de polímeros conductores porosos resultan de vital importancia en el desarrollo de materiales funcionales de base orgánica [1]. La estructura abierta y la alta área específica que presentan dichos polímeros permiten una difusión e interacción adecuada con otras sustancias, característica que rara vez se consigue en otros materiales [2]. Esto ha permitido su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía tales como baterías [3] y supercapacitores [4]. En este trabajo se estudiaron y caracterizaron mediante técnicas electroquímicas polímeros conductores porosos sintetizados por polimerización electroquímica sobre sustratos conductores [5]. Para esto se utilizaron monómeros de porfirinas modificadas en las periferias por cuatro grupos electropolimerizables (Fig. 1a) y además se incorporaron diferentes metales centrales (Zn, Cu, Co), los que modificarán los potenciales rédox de los monómeros y de los polímeros electrogenerados. Dichos polímeros poseen propiedades electrónicas que le confieren a la película depositada la capacidad para su aplicación como material constitutivo en supercapacitores. Esta propiedad está basada en la pseudocapacitancia, la cual es generada por procesos rédox reversibles que pueden inducirse en la película polimérica orgánica. Asimismo, la alta retención de capacitancia obtenida demostró que estos polímeros orgánicos pueden ser utilizados como materiales con aplicación en almacenamiento de energía donde se necesita una alta velocidad de carga-descarga (Fig. 1b). Además, el comportamiento electrocrómico que presentaron los polímeros de porfirina permite su aplicación en dispositivos transparentes donde los procesos de carga-descarga son seguidos y controlados por cambios de color.

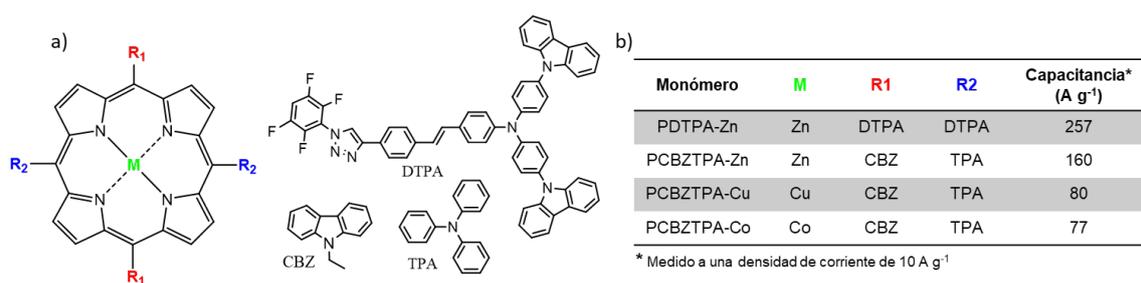


Fig. 1. Estructura de los monómeros estudiados y sus respectivos valores de capacitancia, realizados en acetonitrilo-hexafluorofosfato de tetrabutilamonio.

**Palabras Clave:** Polímeros conductores – Electroquímica – Supercapacitores - Sistemas porosos

#### Referencias

- 1 Q. Chen, B.-H. Han, *Macromol. Rapid Commun.*, 2018, **39**, 1800040.
- 2 J. G. Ibanez, M. E. Rincón, S. Gutierrez-Granados, M. Chahma, O. A. Jaramillo-Quintero, B. A. Frontana-Urbe, *Chemical Reviews* 2018, **118** (9), 4731-4816.
- 3 X. Jia, Y. Ge, L. Shao, C. Wang, G. G. Wallace, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7** (17), 14321-14340.
- 4 A. V. Volkov, H. Sun, R. Kroon, T.-P. Ruoko, C. Che, J. Edberg, C. Müller, S. Fabiano, X. Crispin, *ACS Appl. Energy Mater.* 2019, **2**, 5350-5355.
- 5 Z. Zhao-Karger, P. Gao, T. Ebert, S. Klyatskaya, Z. Chen, M. Ruben, M. Fichtner, *Adv. Mater.*, 2019, **31**, 1-7.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización morfológica, química, cristalográfica, espectroscópica y electroquímica de compósitos nanoestructurados de $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ para aplicaciones en supercapacitores

Marcelo A. Salguero Salas<sup>1,2\*</sup>; Omar E. Linarez Pérez<sup>1</sup>; Juan M. De Paoli<sup>1</sup>; Noelia Bajales Luna<sup>2</sup> y Valeria C. Fuertes<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CONICET, INFIQC, UNC, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Fisicoquímica, (5000) Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup> CONICET, IFEG, UNC, Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FaMAF), Grupo Ciencia de Materiales, (5000) Córdoba, Argentina. \*m.salguero@unc.edu.ar

Las perovskitas a base de cobalto exhiben propiedades físicas fascinantes en la nanoescala, como mejoras en el transporte de oxígeno, conductividad mixta iónica/electrónica y actividad electrocatalítica [1,2]. Por lo tanto, se presentan como materiales prometedores para producir electrodos de interés en supercapacitores (SC) para almacenamiento de energía sostenible [3,4].

Por otra parte, los materiales carbonosos presentan atributos de compatibilidad con diferentes componentes activos (óxidos metálicos, metales de transición, polímeros conductores) y por ello, es posible obtener una notable mejora en el rendimiento de los dispositivos de almacenamiento de carga cuando son incorporados a compósitos preparados con óxidos mixtos.

En el presente trabajo, hemos combinado los conceptos del método sol-gel y la plantilla de alúmina mesoporosa para producir una ruta novedosa para la síntesis de la perovskita  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ . Por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) y espectroscopia infrarroja (FT-IR), presentamos un estudio completo del material. Además, estos sistemas fueron combinados con grafito lubricante y aceite mineral para fabricar electrodos conductores y así explorar sus capacidades de acumulación de carga mediante voltametría cíclica (CV) y ciclos galvanostáticos de carga / descarga (GCD) (Fig. 1) [5].

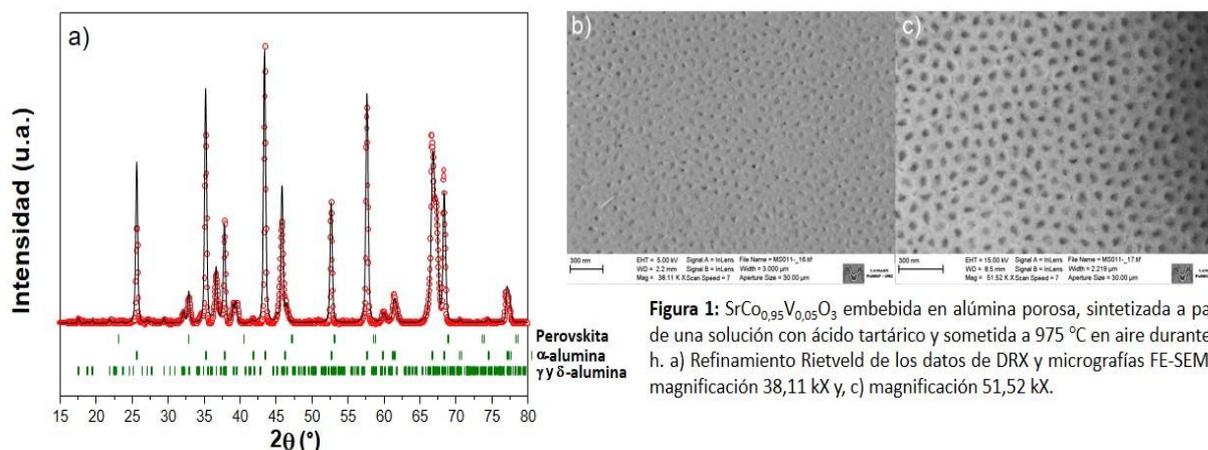


Figura 1:  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$  embebida en alúmina porosa, sintetizada a partir de una solución con ácido tartárico y sometida a 975 °C en aire durante 36 h. a) Refinamiento Rietveld de los datos de DRX y micrografías FE-SEM: b) magnificación 38,11 kX y, c) magnificación 51,52 kX.

Palabras clave: DRX; FE-SEM; EDS; FT-IR; CV; GCD; Compósitos; Supercapacitores.

[1] Z.Q. Deng, W.S. Yang, W. Liu, C.S. Chen, Relationship between transport properties and phase transformations in mixed-conducting oxides, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 362–369.

[2] C. de la Calle, A. Aguadero, J.A. Alonso, M.T. Fernández-Díaz, Correlation between reconstructive phase transitions and transport properties from  $\text{SrCoO}_{2,5}$  brownmillerite: a neutron diffraction study, *Solid State Sci.* 10 (2008) 1924–1935.

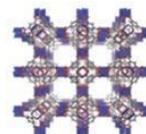
[3] K. Sharma, A. Arora, S.K. Tripathi, Review of supercapacitors: materials and devices, *J. Energy Storage* 21 (2019) 801–825.

[4] T. Hu, Y. Liu, Y. Zhang, Y. Nie, J. Zheng, Q. Wang, C. Meng, Encapsulating  $\text{V}_2\text{O}_3$  nanorods into carbon core-shell composites with porous structures and large specific surface area for high performance solid-state supercapacitors, *Microporous Mesoporous Mater.* 262 (2018) 199–206.

[5] M. A. Salguero Salas, J. M. De Paoli, O. E. Linarez Pérez, N. Bajales, V. C. Fuertes, Synthesis and characterization of alumina-embedded  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$  nanostructured perovskite: An attractive material for supercapacitor devices, *Microp. Mesop. Mat.* 293 (2020) 109797. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109797>



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Memoria de forma en PEO-DMA modificado con micelas de núcleo semicristalino

Ruth. N. Schmarsow\*, Ileana. A. Zucchi y Walter. F. Schroeder

División Polímeros Nanoestructurados, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA (CONICET-UNMDP), Mar del Plata, Bs As, Argentina. ruthnsch@fi.mdp.edu.ar.

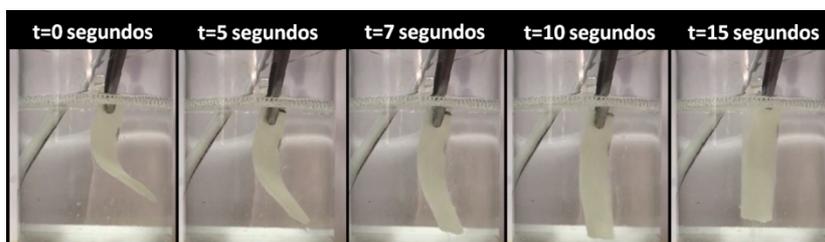
Cuando el polietilenglicol dimetacrilato (PEO-DMA) se polimeriza completamente resulta un material sólido, no tóxico, y con una temperatura de transición vítrea de alrededor de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este material es ampliamente utilizado en aplicaciones biomédicas. Sin embargo, una de las limitaciones en su uso está asociada a que no posee propiedades de memoria de forma.

Los polímeros con memoria de forma son materiales inteligentes que tienen la capacidad de retornar desde un estado deformado (forma temporal) a su forma original (permanente) en respuesta a un estímulo externo, como la temperatura.[1] Actualmente, los polímeros con memoria de forma poseen diversas aplicaciones en robótica,[2] sensores,[3] biomedicina,[4] y componentes estructurales autorreparables,[1] entre otras.

En este trabajo, se demuestra que es posible otorgar propiedades de memoria de forma a una matriz de PEO-DMA mediante la inclusión de estructuras micelares elongadas con núcleo semicristalino. Esto se logra mediante entrecruzamientos físicos generados por los dominios micelares, que actúan como puntos de anclaje permitiendo que el material se deforme significativamente, y que luego recupere su forma original.

Las micelas fueron formadas a partir del autoensamblado del copolímero dibloque poli(etileno-b-óxido de etileno) (PE-b-PEO) en PEO-DMA, que se comporta como un solvente selectivo para el bloque PEO. Este proceso conduce a agregados micelares cuya morfología depende de distintos factores, tales como la longitud de cada bloque, la concentración, la compatibilidad termodinámica bloque-solvente y bloque-bloque, y la temperatura.[5]

En este trabajo, se presentan resultados de los estudios preliminares de caracterización, mediante microscopía óptica de transmisión (MOT), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y dispersión de rayos-X a ángulos bajos y altos (SAXS y WAXS), para las formulaciones con 10% y 20% p/p de PE-b-PEO, en comparación con la matriz sin modificar. Mientras que para 10% p/p de PE-b-PEO el material no presentó propiedades de memoria de forma, al aumentar el número de micelas elongadas en la composición de 20% p/p fue posible generar una notoria deformación temporal del material y registrar su recuperación (Figura 1). Este umbral de composición estaría asociado a la percolación de micelas cristalinas a través de la matriz.



**Figura 1.** Secuencia fotográfica que muestra la recuperación de la forma de PEO-DMA y modificado con 20% p/p de PE-*b*-PEO.

**Palabras Clave:** Autoensamblado. Copolímero de bloque, Memoria de forma.

[1] Lendlein, A. J. Mater. Chem. Vol. 20, 17, 3332-3334, 2010.

[2] Liu, C. Qin, H. Mather, P. J. Mater. Chem. Vol. 17, 16, 1543-1558, 2007.

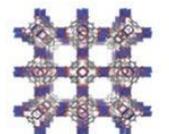
[3] Sokolowski, W. Metcalfe, A. Hayashi, S. Raymond, J. Biomed. Mater, Vol. 2, 1, 23, 2007.

[4] Deng, G. Tang, C. Li, F. Jiang, H. Chen, Y. Macromolecules, Vol. 43, 3, 1191-1194, 2010.

[5] Bang, J. Jeong, U. Ryu, D. Russell, P. and Hawker, J. Adv. Mater., 21, 4769-4792, 2009.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Análogos de ciclodextrinas mediante oligomerización click de monómeros quirales polioxygenados

Grysette M. Dahery y Gustavo Seoane

Laboratorio de Síntesis Orgánica, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad de la República (UdelaR), Montevideo, Uruguay. gdaher@fq.edu.uy

Las ciclodextrinas<sup>1</sup> (CD) son sustancias naturales que provienen de la degradación enzimática de almidón. Estructuralmente, son oligómeros cíclicos, formados por unidades de  $\alpha$ -glucopiranosas, y a pesar de su alta hidroxilación poseen una cavidad hidrofóbica que les permite atrapar o encapsular otras moléculas, mediante fenómenos de reconocimiento molecular. Esta característica ha sido usada en una amplia variedad de aplicaciones, usando tanto CD naturales como modificadas. Dada la experiencia de nuestro grupo en el uso de compuestos polioxygenados, en particular en las aplicaciones sintéticas de ciclohexadienodiolos quirales de origen microbiano como el mostrado en la figura 1 (diol **1**),<sup>2</sup> se planteó la síntesis de análogos de CD mediante oligomerización de estos dioles. Se eligió como reacción de polimerización la cicloadición entre azidas y alquinos catalizada por Cu(I), para producir triazoles, que forma parte de la Química Click<sup>3</sup>. Se conocen varios reportes del uso de compuestos polioxygenados, como azúcares y derivados, como monómeros que oligomerizan mediante reacciones Click para dar estructuras lineales y cíclicas. En este trabajo se plantea la aplicación del diol **1** como fuente del monómero **2** y su oligomerización mediante Química Click. Se presentarán los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de **2**, que involucra principalmente técnicas de  $^1\text{H-RMN}$  y  $^{13}\text{C-RMN}$ ; igualmente se presentarán los resultados de la oligomerización de **2** utilizando la concentración como modulador del crecimiento de los oligómeros. Durante las reacciones de oligomerizaciones se logró observar la formación de oligómeros lineales y cíclicos; los cíclicos se obtuvieron como productos mayoritarios, siendo los más abundantes tetrámeros, pentámeros y hexámeros cíclicos. Se pudo emplear la técnica de  $^1\text{H-RMN}$  y  $^{13}\text{C-RMN}$  para la correcta identificación de los oligómeros lineales mientras que, para los oligómeros cíclicos sólo se observaron las señales tanto en protón como en carbono correspondientes a la estructura mostrada en paréntesis recto. Por ello, para la identificación de los oligómeros cíclicos se usaron técnicas de espectrometría de masas.

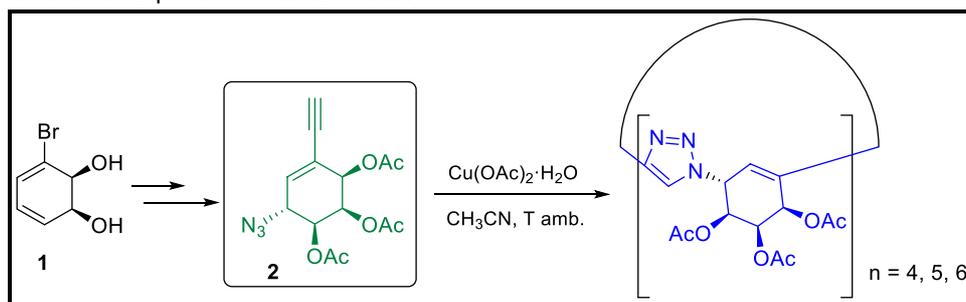


Figura 1. Oligomerización Click de monómeros quirales polioxygenados.

**Palabras Clave:** oligómeros cíclicos, Química Click, monómeros polioxygenados.

#### Referencias

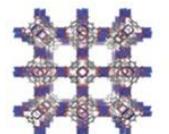
- [1] *Chemical Review* **2014**, 114, 1094-10975;
- [2] a) *Journal of Organic Chemistry* **2008**, 73, 5776; b) *New Journal of Chemistry* **1999**, 23, 549; c) *Tetrahedron: Asymmetry* **2013**, 24, 1467; d) *Tetrahedron* **2007**, 63, 4095; e) *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 7849; f) *Org Lett* **2013**, 15, 1982; g) *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 853; h) *Org. Lett.* **2015**, 17, 684.
- [3] a) *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2004; b) *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2494. c) *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2596; d) *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057

#### Agradecimientos

Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII); Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC-UdelaR); PEDECIBA-Química, Facultad de Química-UdelaR.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

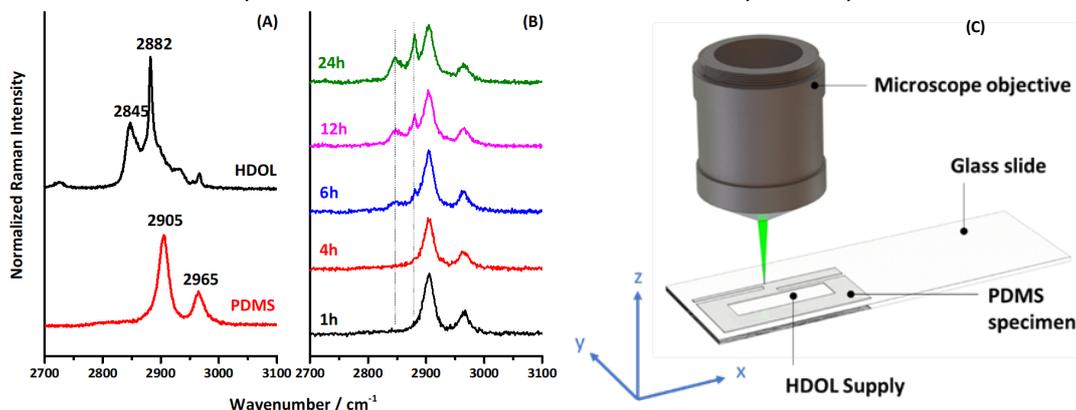


### Estudio de distribución de especies en matrices poliméricas con obstáculos por microscopía Raman.

Rodrigo A. Demoor, Adrián P. Cisillino y J. Pablo Tomba

Instituto de Ciencia y Tecnología en Materiales (INTEMA-CONICET), Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.  
rodrigo\_demoor@hotmail.com

Las técnicas para mapear distribuciones de concentración en un sistema son de interés en varios campos como ciencia de materiales, biología o medicina. La microscopía Raman confocal permite monitorear distribuciones de especies con mucha versatilidad. Su contraste natural, originado en los distintos espectros Raman de cada componente, la poca preparación de muestra, tiempos de adquisición relativamente cortos (segundos) y la capacidad para resolver especialmente las medidas en escala micrométrica (o, con técnicas específicas, submicrométrica) se cuentan entre sus principales ventajas. La técnica se utilizó para estudiar como la difusión de una especie en una matriz se ve afectada por la presencia de obstáculos. El experimento se basa en hacer difundir una especie en una muestra como la de la Figura 1 (C), y luego de un tiempo determinado tomar espectros en distintos puntos. Dicha muestra consta de una lámina polimérica de Polidimetilsiloxano (PDMS) moldeada sobre un portaobjeto de vidrio. En el PDMS se tallan agujeros micrométricos (obstáculos) mediante técnicas de ablación láser<sup>[1]</sup>, además de un reservorio que suministra la especie que difunde Hexadecanol (HDOL). Los agujeros actúan como obstáculos para la difusión del HDOL y crean mapas de concentración particulares que reflejan su presencia. Estos se interpretan en términos de modelos de difusión específicos para sistemas tortuosos.



**Figura 1.** (A) Espectros Raman característicos de Hexadecanol y PDMS. (B) Evolución en el tiempo del espectro medido en un punto. (C) Diagrama del equipo de medición.

La evolución de la concentración se mide a partir de los espectros característicos de cada componente, PDMS y HDOL, los cuales se muestran en la Figura 1 (A). Se obtuvieron espectros como los de la Figura 1 (B), que corresponden a un mismo punto de la muestra. En ellos se ve como el pico correspondiente al HDOL crece a medida que pasa el tiempo, indicando un aumento de su concentración. Esta variación en la intensidad se utiliza para calcular las proporciones de las especies y permite hacer un mapa de concentraciones dentro de la misma.<sup>[1]</sup>

En resumen, esta técnica tiene un gran potencial ya que como permite hacer mediciones puntuales en distintas regiones del material, y puede utilizarse como herramienta para obtener mapas de variación de distintas propiedades (composición, cristalinidad, estado tensional) en muestras heterogéneas.

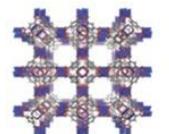
**Palabras Clave:** Raman, Espectro, Difusión, Membrana, PDMS, Hexadecanol.

#### Referencias

M. Dondero, J. P. Tomba, A. P. Cisillino, J. Memb. Sci. 2016, 514, 95.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Funcionalización selectiva de sistemas mesoporosos: hacia un diseño racional de sensores ópticos

Josefina Morrone<sup>1</sup>, Paula C. Angelomé<sup>1</sup>, Andrés Zelcer<sup>2,3</sup> y M. Cecilia Fuertes<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CAC, CNEA. Av. Gral. Paz 1499, San Martín, Buenos Aires, Argentina. CONICET.

<sup>2</sup> CIBION, CONICET, Godoy Cruz 2390 (C1425FQD), CABA, Argentina

<sup>3</sup> ECyT-UNSAM, 25 de Mayo y Francia, C.P. 1650, San Martín, Buenos Aires, Argentina

[josefinamorrone@cnea.gov.ar](mailto:josefinamorrone@cnea.gov.ar)

Un tipo de sensores ópticos son las multicapas mesoporosas construidas a partir del depósito alternado de óxidos con diferente índice de refracción. Estas multicapas se comportan como cristales fotónicos unidimensionales (CFs) cuya respuesta óptica depende del medio donde se encuentran inmersos<sup>1</sup>. La respuesta no es específica, ya que cualquier analito que ingrese en los poros modificará el índice de refracción efectivo del medio, cambiando la señal óptica<sup>2</sup>. Una estrategia para aumentar la selectividad de estos sistemas es la modificación superficial de los films con funciones orgánicas<sup>3</sup>.

En este trabajo se presentan resultados de la funcionalización selectiva de films de sílice y circonia mesoporosas, que son las capas que componen los CFs de interés, como paso previo antes de evaluar los sistemas multicapa. Para derivatizar los films se utilizaron dihexadecil fosfato (DHDP), funcionalizante de metales de transición, y trimetilclorosilano (TMCS), que le imparte hidrofobicidad a la superficie de la sílice. Las muestras mesoporosas se construyeron por el método sol-gel acoplado con el autoensamblado de tensioactivos. Como primera etapa, se funcionalizaron monocapas mesoporosas de óxidos de silicio moldeado con CTAB (SC) y de circonio moldeado con Pluronic F127 (ZF), para luego continuar con bicapas obtenidas combinando ambos óxidos.

Los cambios en la hidrofobicidad de los materiales se determinaron mediante el ángulo de contacto (AC); para la capa de sílice se obtuvo que el AC del SC<sub>TMCS</sub> es dos veces mayor que para el SC, mientras que en el caso del ZF<sub>DHDP</sub>, el AC pasa de 20° a 59°. Las porosidades accesibles a agua (PA) se obtuvieron por reflectometría de rayos X; en el sistema SC, pasa de 40% a 12% de PA, y para el ZF, de 30% a 26% luego de las derivatizaciones. A través de la toma de espectros FT-IR pudo determinarse la presencia de los grupos funcionales característicos del TMCS en la monocapa SC y de DHDP en el ZF. Además, por microscopía electrónica de barrido no se observaron cambios morfológicos. Estos resultados indican que la funcionalización de cada capa fue efectiva.

En los sistemas bicapa, los resultados obtenidos concuerdan con los obtenidos en las monocapas. Los cambios en el AC para la capa superior SC es del doble al funcionalizar y su PA disminuye un 80%, mientras que al tener al ZF en la capa superior, el AC pasa de 25° a 52° y su PA varía de 29% a 23%.



**Figura 1.** Esquemas de los films mesoporosos y fotografías de gota de agua depositada sobre los sistemas SC y ZF, antes y después de la funcionalización con TMCS y DHDP respectivamente.

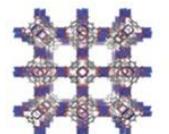
**Palabras Clave:** FILMS MESOPOROSOS, FUNCIONALIZACIÓN SELECTIVA, REFLECTOMETRIA DE RAYOS X

#### Referencias y agradecimientos:

1. Fuertes, M.C. et al, J. Phys. Chem. C, 2008, 112 (9), 3157–3163.
2. Sansierra, M.C. et al, ChemNanoMat, 2019, 5 (10), 1289–1295.
3. Ruminski, A.M. et al, Adv. Funct. Mater., 2008 (18), 3418



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización mecánica y morfológica de andamios impresos en 3D con PHBV y Bioglass para regeneración ósea.

Tomás Federico<sup>1</sup>, Beatriz Aráoz<sup>1</sup>, Ezequiel Perez<sup>2</sup>, Élica B. Hermida<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Laboratorio de Biomateriales, Biomecánica y Bioinstrumentación (Lab3Bio-UNSAM), Buenos Aires, Argentina, <sup>2</sup>Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). t\_federico@hotmail.com.

El objetivo de este trabajo es fabricar andamios reabsorbibles para regenerar tejido óseo y restaurar la función del tejido dañado. Para ello, se caracterizaron mecánica y morfológicamente andamios elaborados con un compuesto polimérico y un cerámico bioactivo en una impresora 3D de filamento fundido. Los andamios están orientados a mimetizar características mecánicas y morfológicas del tejido óseo. Se modificaron los siguientes parámetros de impresión: porcentaje de relleno, altura de capa, existencia o no de perímetros y capas externas con 100% de relleno.

En primer lugar, la caracterización mecánica se llevó a cabo con ensayos de tracción, siguiendo normativas internacionales (ASTM D638). A partir de los ensayos se obtuvieron parámetros característicos del material y de las estructuras, módulo elástico, elongación a la rotura y tensión máxima. Los resultados manifiestan la similitud del comportamiento mecánico de las piezas fabricadas con el tejido óseo esponjoso. En segundo lugar, se realizó un estudio morfológico de los andamios para caracterizar tanto la fidelidad y reproducibilidad del proceso de impresión, como el tamaño de los canales internos. Los resultados demuestran el potencial de esta técnica de fabricación y la capacidad de elaborar estructuras porosas que emulen características y morfologías propias del tejido que se pretende regenerar.

En la discusión se plantea la necesidad de diseñar nuevos protocolos de caracterización, orientados al estudio de piezas fabricadas con tecnologías de manufactura aditiva.



Figura 1. Pieza fabricada para ensayo de tracción.

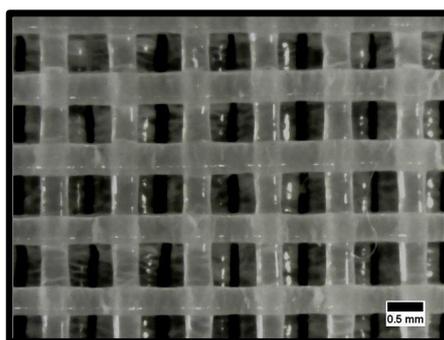


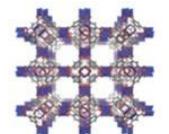
Figura 2. Imagen microscópica obtenida para estudio morfológico.

**Palabras Clave:** PHBV, Bioglass, Andamios Reabsorbibles, Impresión 3D, ASTM, ISO, caracterización mecánica.

**Referencias y agradecimientos:** ASTM D638



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Análisis térmico y estructural de matrices de alcohol polivinílico funcionalizadas con aceite esencial de cabreuva

Javier Lamarra<sup>1,2</sup>, Sandra Rivero<sup>1,2</sup>, Adriana Pinotti<sup>1,3</sup>

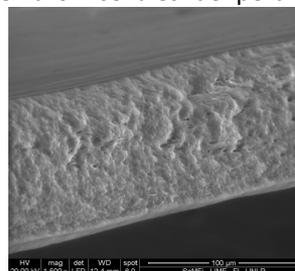
<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA-CIC-CONICET-UNLP), La Plata, Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina. <sup>3</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina. [jlamarra11@gmail.com](mailto:jlamarra11@gmail.com)

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero semicristalino, biodegradable, con buenas propiedades mecánicas y adhesivas, entre otras. El aceite esencial (AE) de cabreuva (*Mycrocarpus fastigiatus*) es una mezcla de compuestos volátiles que presenta propiedades como regenerante y epitelizante, lo que resulta beneficioso en aplicaciones tópicas. Una forma de combinar las ventajas antes mencionadas es la obtención de matrices compuestas a base de PVA funcionalizadas con AE. Los objetivos del presente trabajo fueron evaluar las modificaciones estructurales inducidas por agregados de emulsiones entrecruzadas a la matriz de PVA a través de técnicas de análisis térmico (TGA, DSC) y microestructurales (SEM, ATR-FTIR, DRX).

Emulsiones O/W funcionalizadas con AE se obtuvieron solubilizando soluciones de quitosano al 0,75% p/p y PVA 0,75% p/p para luego incorporar al agente surfactante (SDS) en una concentración de 1g/L. Por otro lado, se adicionó el AE mediante goteo y homogeneización a 13.500 rpm hasta llegar a una concentración final de aceite de 7,5 % v/v. Para reducir el tamaño de las gotas, la emulsión se ultrasonizó durante 5 minutos. Por último, se agregó citrato sódico como agente entrecruzante a una concentración final de 0,125% p/v ( $E_A$ ). La formulación  $E_A$  se ensambló con soluciones de PVA al 1% p/v en diferentes proporciones (PVA- $E_A$  1-1; PVA- $E_A$  3-2; PVA- $E_A$  2-3). Todas las soluciones previamente formadas fueron secadas a 37°C durante 12 h hasta alcanzar peso constante.

Las micrografías obtenidas por SEM revelaron la formación de poros e irregularidades en la estructura de las películas, los cuales podrían asociarse a la floculación de gotas del AE durante el proceso de secado. A través de ATR-FTIR se pudo observar una modificación en el modo vibracional de estiramiento del grupo -OH del PVA al aumentar el contenido de emulsión, confirmando las interacciones establecidas entre los componentes de la emulsión y la matriz polimérica. Los análisis por DRX exhibieron una disminución en el grado de cristalinidad con la inclusión de proporciones crecientes de la emulsión entrecruzada. Estos resultados se complementaron mediante análisis térmico por DSC observando una reducción en la entalpía de fusión y de cristalización del polímero. Los análisis termogravimétricos (TGA) demostraron que la inclusión de emulsiones generó un efecto de refuerzo en la matriz de alcohol polivinílico, y que el aceite esencial se mantuvo encapsulado ya que no se observaron señales de pérdida de masa características del compuesto.

**Figura 1.** Micrografía obtenida por SEM de la sección transversal de la película PVA- $E_A$  3-2.



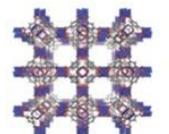
#### Conclusiones:

Se diseñaron matrices compuestas de alcohol polivinílico incorporando emulsiones O/W funcionalizadas con aceite esencial de cabreuva en diferentes proporciones. Los nanocompuestos se estudiaron desde el punto de vista térmico y microestructural demostrando la permanencia del compuesto en la matriz. Las películas obtenidas podrían ser utilizadas en la vehiculización de aceite esencial de cabreuva para el diseño de apósitos para heridas leves y/o quemaduras.

**Palabras clave:** Alcohol polivinílico, cabreuva, SEM, ATR-FTIR, DRX, DSC, TGA



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

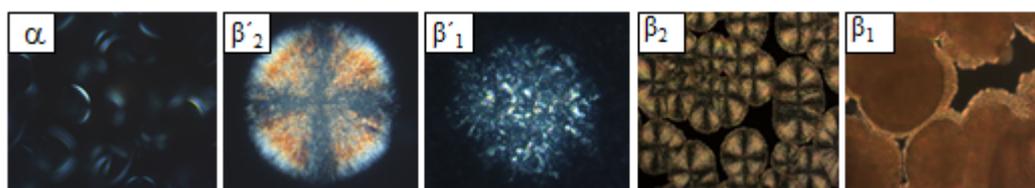


### Técnicas de caracterización de sistemas grasos empleados para reemplazar a las grasas *trans* en la industria de alimentos y/o para ser usados como equivalentes a la manteca de cacao (CBE).

Ana Carolina Rodríguez Negrette, María Regina Ramos Ramos y María Lidia Herrera

Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Universidad de Buenos Aires (ITPN-CONICET-UBA), Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo (FADU), Intendente Gúiraldes 2160, Pabellón 3 Ciudad Universitaria, Ciudad Autónoma de Buenos Aires (CABA), Argentina. mliadaherrera@gmail.com

En el 2015, la Food and Drug Administration (FDA) declaró a los aceites vegetales parcialmente hidrogenados, la fuente más importante de ácidos grasos *trans* en la dieta, como alimentos no seguros (NO GRAS). Por tanto, la tendencia mundial es reducir o eliminar el empleo de estas grasas en la formulación de alimentos. Por otro lado, la grasa de cacao es costosa y su oferta depende mucho de las condiciones climáticas, debido a esto se buscan nuevas alternativas de fácil obtención y económicas. Actualmente se utilizan distintos métodos para modificar las grasas con el fin de buscar nuevas alternativas con propiedades fisicoquímicas diferentes a la fuente grasa original y que muestren un amplio potencial para ser utilizadas en diferentes aplicaciones industriales. Dentro de los métodos más utilizados se encuentran la mezcla de grasas y aceites, el fraccionamiento y la interesterificación química y enzimática. En este trabajo se presenta, de manera general, los resultados del uso de algunas técnicas de caracterización convencionales y no convencionales utilizadas para la determinación de las propiedades fisicoquímicas, polimórficas y reológicas de los sistemas grasos en estudio, los cuales se obtuvieron a partir de la modificación (utilizando métodos de mezclado con manteca de cacao y fraccionamiento en seco) de dos tipos de grasas tropicales de origen vegetal del género *Theobroma*. La caracterización de los sistemas grasos incluyó la determinación de la composición en ácidos grasos y en triacilglicéridos utilizando las técnicas de cromatografía gaseosa (CG) y cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), respectivamente; la de determinación de las propiedades térmicas de las formas polimórficas presentes en los sistemas grasos, por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC); la determinación del contenido de grasa sólida (SFC) por la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN); la identificación de las formas polimórficas ( $\alpha$ ,  $\beta'$  y  $\beta$ ) por la técnica dispersión de rayos X; la caracterización del comportamiento cristalino mediante la descripción de la microestructura por la técnica de microscopía óptica de luz polarizada (PLM); y los estudios reológicos por la técnica de análisis mecánico dinámico (DMA). Los resultados mostraron que con el uso de estas técnicas se logró una caracterización bastante detallada de los sistemas grasos, permitiendo determinar su funcionalidad en las diferentes aplicaciones en la industria de los alimentos, por ejemplo, como alternativas a las grasas *trans* en la industria de las margarinas y *shortenings* o para su uso en la industria de chocolatería como grasas alternativas a la manteca de cacao (CBE).

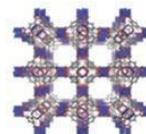


**Figura 1.** Imágenes de microscopía de luz polarizada (PLM) de las microestructuras de las diferentes formas polimórficas halladas en la cristalización de los sistemas grasos.

**Palabras Clave:** grasas *trans*, grasas vegetales, cristalización, polimorfismo, luz sincrotrón.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización espectroscópica, morfológica y estructural de nanopartículas de plata obtenidas mediante síntesis verde

Cintya Gordon-Falconi<sup>1</sup>, María Florencia Iannone<sup>1</sup>, Myriam Zawoznik<sup>2</sup>, Luis Cumbal<sup>3</sup>, Alexis Debut<sup>3</sup>,  
María Daniela Groppa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Buenos Aires. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Instituto de Química y Físicoquímica Biológicas (IQUIFIB). Fac. de Farmacia y Bioquímica, Junín 956 (1113), Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Universidad de Buenos Aires. Facultad de Farmacia y Bioquímica, Cátedra de Química Biológica Vegetal, Junín 956 (1113), Buenos Aires, Argentina. <sup>3</sup>Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Av. Gral Rumiñahui s/n, Sangolquí, Ecuador. cinthya.gordonf@gmail.com

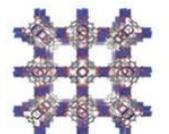
Las propiedades y aplicaciones de los nanomateriales están fuertemente ligadas a su naturaleza química, tamaño, forma y estabilidad. En los últimos años, la nanotecnología ha surgido como una alternativa viable para enfrentar y solucionar diversos problemas, entre ellos, los ambientales. La capacidad de las nanopartículas para reducir la contaminación causada por compuestos químicos persistentes, así como para el control de microorganismos patógenos, ha despertado interés creciente. En el presente trabajo, se caracterizaron nanopartículas de plata obtenidas mediante la aplicación de un proceso ambientalmente amigable basado en el uso de un extracto acuoso obtenido de yerba mate industrializada y ya consumida, como agente reductor y estabilizante. La caracterización morfológica y estructural de las nanopartículas producidas se realizó mediante las siguientes técnicas analíticas: espectroscopía ultravioleta-visible, dispersión dinámica de la luz (DLS), difracción de rayos X (XRD), microscopía de transmisión electrónica (TEM) y de barrido (SEM). Mediante espectroscopía ultravioleta-visible se observó un pico a 413 nm que corroboró la resonancia del plasmón de superficie de las nanopartículas metálicas al finalizar la mezcla de la sal de plata y el extracto vegetal. Las nanopartículas sintetizadas fueron de forma esférica y monodispersas (índice de polidispersión = 0,02), con un tamaño promedio de  $24,1 \pm 3,0$  nm (determinado por DLS) y  $12,9 \pm 3,3$  nm (determinado por TEM). El análisis realizado por microscopía de transmisión electrónica demostró que las nanopartículas no presentan cambios significativos en su tamaño, forma o distribución durante 70 días bajo condiciones ambientales de temperatura (20-25 °C), mientras que, la difracción de rayos X reveló cristales formados por  $\text{Ag}^0$ . Se puede concluir que el extracto vegetal provee los compuestos químicos necesarios para la síntesis verde de nanopartículas de plata de pequeño tamaño y alta estabilidad.

**Palabras Clave:** nanopartículas de plata, SEM, TEM, XRD

**Referencias y agradecimientos:** Este trabajo se realizó con el respaldo de la Universidad de Buenos Aires (UBACYT 20020170100149BA) y el Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CENCINAT) de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Ecuador. María D. Groppa y María F. Iannone son investigadoras del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Cintya Gordon-Falconi es becaria doctoral de CONICET. Los autores expresan un sincero agradecimiento a la Ing. Karla Vizuette quien pertenece al Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales del CENCINAT, por su colaboración con los análisis FEG-SEM, XRD y TEM realizados.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Análisis de la interacción de Nanopartículas de sílice mesoporosa con la membrana celular de líneas tumorales, mediante el uso de SEM y EDX

María de los Ángeles Ramírez<sup>1</sup>, María José Gattás<sup>1</sup>, Marina Simian<sup>1</sup>, Sergio Moya<sup>2</sup>, Galo Soler-Illia<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Nanosistemas (INS-UNSAM), San Martín, Argentina. <sup>2</sup>CIC biomaGUNE, San Sebastián, España. mramirez@unsam.edu.ar

El objetivo de este trabajo está centrado en estudiar la interacción de nanopartículas como transportadores para hacer distribución de drogas a distintas líneas celulares tumorales. Para ello se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de sílice mesoporosa (MSN), las cuales, debido a su alta superficie específica y capacidad de carga, pueden transportar en sus poros drogas de distinta naturaleza química. Se utilizaron MSN del tipo MCM-41 recubiertas con polietilenglicol de 5kDa (Figura 1).

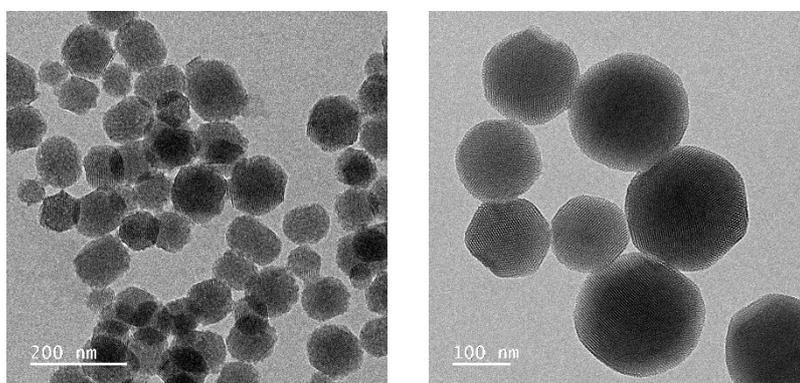


Figura 1. Imágenes TEM, nanopartículas MCM-41

Aún se encuentra en discusión cómo las células interactúan con diferentes tipos de nanopartículas, su citotoxicidad y selectividad. Por ello nos centramos en estudiar en detalle esta interacción MSN-membrana celular a través de SEM (Figura 2). Para comprobar la presencia de MSN se utilizó como técnica complementaria espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS), y para ver la internalización se utilizó microscopía confocal.

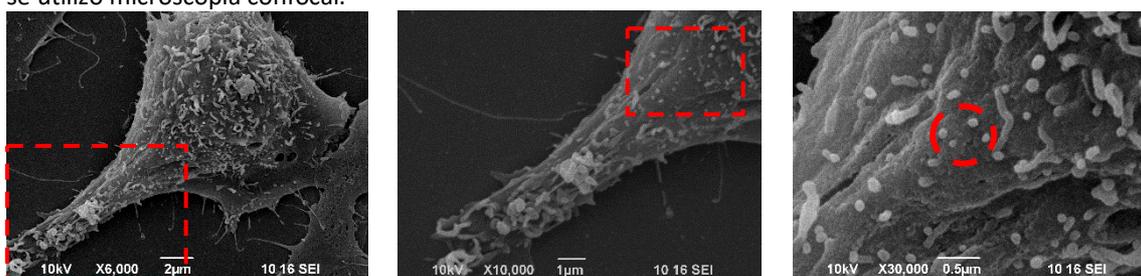


Figura 2. Imágenes SEM, línea celular B16F10. De izquierda a derecha aumenta la MAG, se observan a 30.000X las MSN. Confirmado a posteriori con EDX.

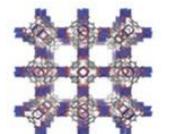
Como líneas celulares se eligieron: melanoma murino B16F10 y glioblastoma humano U251. El estudio se realizó sobre cultivos 2D y 3D. El principal desafío se enfocó en conservar todas las características de la estructura celular en los pasos previos a su análisis mediante SEM. Para ello se desarrolló un método de deshidratación y secado químico a fin de evitar el uso de equipamiento costoso, como es el caso de secado por punto crítico o criomicroscopía.

**Palabras Clave:** SEM, EDX, Nanopartículas, Sílice, Esferoides

**Agradecimientos:** MR y MG agradecen al proyecto OXIGENATED H2020 Marie Skłodowska-Curie Actions-RISE 2018



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización y evaluación microbiológica de superficies mesoporosas de zirconia como posible antimicrobiano

M. Florencia Tebele<sup>1,2\*</sup>, Gastón Paris<sup>1,2</sup>, Andrés Zelcer<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones en Bionanociencias (CIBION), Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup> Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, Argentina. \*E-mail (autor que presentará el trabajo): florencia.tebele@cibion.conicet.gov.ar

Los óxidos mesoporosos de zirconio combinan alta superficie específica con alta estabilidad térmica<sup>1</sup>, resistencia mecánica y biocompatibilidad,<sup>2</sup> lo que lo hace un material interesante para aplicaciones biológicas. Al ser preparados en forma de películas delgadas, sirven como soportes y recubrimientos.<sup>3</sup> Estos materiales son versátiles ya que se puede tanto cambiar la composición del óxido para dar materiales mixtos, como incluir otros materiales dentro de los mesoporos para dar lugar a materiales compuestos. De esta manera se puede modificar y ajustar las propiedades obteniendo un sistema que posee propiedades distintas que la de sus componentes individuales.

En este trabajo, exploramos la influencia en el desarrollo de *E. coli* tanto del dopaje con cerio, como de la inclusión de nanopartículas de oro (NPs Au) dentro de los mesoporos de films<sup>4</sup> de  $ZrO_2$  usados como soporte. Los materiales mixtos zirconia – ceria ( $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ ) mantienen la estabilidad mecánica y química de la zirconia incorporando la capacidad redox de la ceria. Esta característica lo hace interesante en procesos biológicos, donde puede proteger del estrés oxidativo.<sup>7</sup> Por otro lado, aprovechando el aumento local de temperatura debido a la resonancia plasmónica,<sup>5</sup> las NPs Au pueden ser utilizadas en procesos de optoporación<sup>5</sup> y como agente antibacteriano,<sup>6</sup> impidiendo la formación de biofilms.

Los materiales se caracterizaron tanto desde el punto de vista estructural como en cuanto a su efecto en el crecimiento bacteriano. Hemos empleado microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar la estructura mesoporosa de los films y evidenciar las NPs Au incluídas en los poros, espectroscopía UV Vis y reflectometría de rayos X para determinar la presencia de Nps Au y cuantificar la cantidad de oro incluído en los mesoporos de los films, respectivamente.

La adhesión bacteriana de *E. coli* sobre ambos tipos de superficies, se estudió en forma cruzada mediante incubación de suspensiones a 37°C, seguidos de cuantificación por observación directa (microscopía SEM) e indirecta (UFC/cm<sup>2</sup>). Si bien ambas técnicas dan información relacionada, no resultan equivalentes y su interpretación debe ser realizada cuidadosamente.

En el caso de las superficies de  $Au@ZrO_2$ , hemos hallado que no existe una diferencia significativa de crecimiento entre las superficies mesoporosas de zirconia con ( $Au@ZrO_2$ ) y sin oro ( $ZrO_2$ ) cuando la incubación se realiza en oscuridad. Por el contrario, la presencia de luz funciona efectivamente como un inhibidor de la adhesión bacteriana en superficies con NPs Au, observándose una disminución de aproximadamente el 96% de la adherencia bacteriana sobre las superficies de  $Au@ZrO_2$ .

En el caso de las superficies de  $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ , observamos que luego de la incubación a 37°C durante 24 horas no existen diferencias de crecimiento en comparación con superficies de zirconia pura, mostrando que el dopaje no afecta a la viabilidad bacteriana. La ausencia de efectos nocivos pudo ser comprobada hasta un 50% molar de Ce, la proporción más alta estudiada.

En un futuro evaluaremos el efecto antioxidante de las superficies que contienen ceria sobre *E. coli*, así como también la aplicación de las superficies  $Au@ZrO_2$  como vectores de transfección (optoporación), mediante la aplicación de luz.

**Palabras Clave:** nanomateriales, óxidos mesoporosos, efecto fototérmico, antibacteriano.

#### Referencias:

1. Wang, K., Morris, M. A., Holmes, J. D., Yu, J., & Xu, R. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 117(1–2), 161–164, 2009.
2. Gautam, C., Joyner, J., Gautam, A., Rao, J., & Vajtai, R. *Dalton Trans.*, vol. 45(48), 19194–19215, 2016.
3. Zelcer, A., & Soler-Illia, G. J. A. A. *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, 1359–1367, 2013.
4. Violi, I. L., Zelcer, A., Bruno, M. M., Luca, V., & Soler-Illia, G. J. A. A. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7(2), 1114–1121, 2015.
5. Pylaev, T., Vanzha, E., Avdeeva, E., Khlebtsov, B., & Khlebtsov, N. *J. Biophotonics*, vol. 12, 1–12, 2018.
6. Huang, W.-C., Tsai, P.-J., & Chen, Y.-C. *Nanomedicine*, vol 2(6), 777–787, 2007.
7. Soo Lee, S., Song, W., Cho, M., Puppala, H. L., Nguyen, P., Zhu, H., Colvin, V. L. *ACS Nano*, vol. 7, 9693–9703, 2013.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

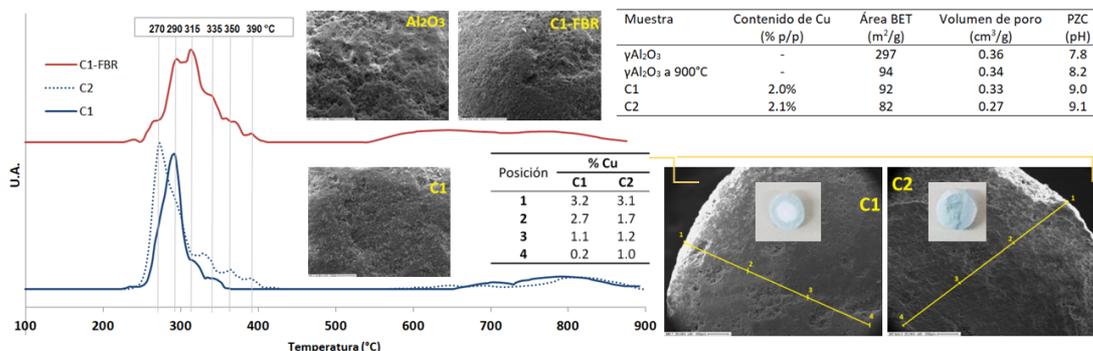


### Esferas de $\text{CuO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ para la peroxidación de efluentes orgánicos: caracterización por SEM-EDS y TPR

Fernando D. Ivorra<sup>1</sup>, Rosa. J. Fenoglio<sup>1</sup> y Paola A. Massa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INTEMA (CONICET- UNMDP), Mar del Plata, Argentina. pamassa@fi.mdp.edu.ar.

Se prepararon catalizadores de CuO soportados sobre esferas de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial (diámetro=3mm; Axens), calcinados a 900°C. Se utilizaron dos estrategias: una etapa (C1) y dos etapas consecutivas de impregnación-secado-calcinación (C2). En ambos casos los catalizadores tuvieron un contenido de fase activa de  $\text{Cu}^{2+}$  (2%p/p) y una estabilidad (por anclaje de la fase de Cu) que se optimizaron para su uso en la oxidación avanzada (tipo Fenton heterogéneo) de efluentes provenientes del proceso quimimécánico de la madera. Para el catalizador C1 se obtuvo una distribución tipo “cáscara de huevo” en la que las especies de Cu quedaron concentradas cerca de la superficie. Para C2 se obtuvo una distribución más homogénea, que a simple vista aparentó ser la de un catalizador másico. La caracterización por SEM-EDS (microscopía electrónica de barrido, con detector de energía dispersiva) permitió registrar la morfología rugosa e irregular de la superficie de ambos catalizadores, que copió la del soporte, sin registrarse dominios de CuO segregado; el análisis elemental mostró el perfil de concentración de las especies de Cu a través de las esferas. Para C2 el contenido de Cu no resultó constante en el corte transversal, pero sí significativamente más homogéneo que para C1. En el estudio por XRD (difracción de rayos X) no se registraron diferencias entre el catalizador fresco C1, C2 y el soporte, lo que indicaría la presencia de especies activas bien dispersas en la alúmina. La baja concentración de cobre en relación con el área superficial del soporte, no promovió la segregación de fases CuO ni aluminato cúprico. Por TPR (reducción a temperatura programada), pudo observarse tanto para C1 y C2 frescos, como para C1 usado 80 h en un reactor de lecho fijo a 70°C (C1-FBR), un pico de termorreducción marcado, próximo a los 300°C (con componentes solapadas). Estas señales se asignaron a la presencia de especies de  $\text{Cu}^{2+}$  interactuando con el soporte. Para el catalizador C2 pudo observarse una mayor distribución de picos, asociados con especies más o menos reducibles o aglomeradas (en el rango 270-360°C). En el caso del catalizador C1 usado, se observó un pico de área algo menor (por lixiviación de Cu en el medio de reacción) y una distribución de especies de cobre diferente a la de C1 fresco (por la participación del  $\text{Cu}^{2+}$  en el ciclo redox catalítico y la presencia de depósitos superficiales de intermediarios de reacción). Adicionalmente, se realizaron análisis por fisisorción de  $\text{N}_2$  con resultados semejantes para el soporte calcinado y los catalizadores frescos. En el caso de C2, el doble tratamiento térmico indujo un efecto más pronunciado en el área superficial y el volumen de poro. El impacto en las variables analizadas debido a la incorporación de fase activa, no resultó ser significativo. Para complementar, se realizaron determinaciones del punto de carga cero (PZC), cuyos valores fueron mayores que el pH del sistema de reacción (que operó próximo a la neutralidad). Esto permite justificar que durante la reacción a  $\text{pH}\approx 7$ , la superficie del catalizador se encuentra cargada positivamente; este hecho favorece la performance catalítica, ya que permite su interacción con las especies aniónicas presentes en el efluente estudiado.

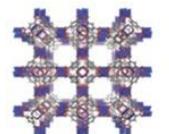


**Figura 1.** Resultados de TPR, SEM-EDS, fisisorción de  $\text{N}_2$  y PZC para los catalizadores C1 y C2.

**Palabras Clave:**  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , esferas de gamma  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TPR, reactor de lecho fijo, SEM-EDS



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



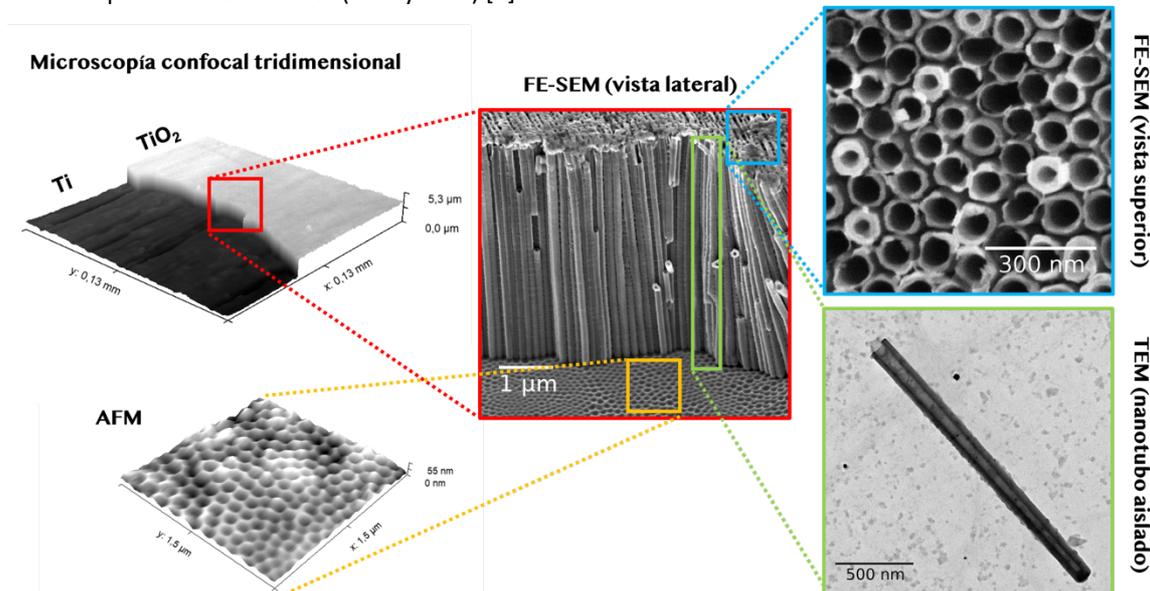
### Estudio morfológico de películas nanotubulares de $\text{TiO}_2$ obtenidas por anodizado de Ti

Martín I. Broens<sup>1,2</sup>, Wilkendry Ramos Cervantes<sup>1,2</sup>, Manuel López Teijelo<sup>1</sup> y Omar E. Linarez Pérez<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Físicoquímica. Córdoba, Argentina. <sup>2</sup>CONICET, INFIQC. Córdoba, Argentina. olinarez@unc.edu.ar

El óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un material ampliamente estudiado y empleado en diferentes áreas debido, principalmente, a sus propiedades semiconductoras y a la diversidad de morfologías en las que puede obtenerse. Además, la obtención de nanoestructuras unidimensionales, como nanotubos aislados o películas de arreglos de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , mejora su aplicabilidad en áreas como la catálisis, medicina, energía, electrónica, farmacología, entre otras, debido a su gran superficie específica y transporte balístico de carga [1]. Dentro de las metodologías usualmente empleadas para la obtención de nanoestructuras unidimensionales de  $\text{TiO}_2$ , la anodización electroquímica de titanio en electrolitos conteniendo iones fluoruros es una de las rutas sintéticas preferidas ya que permite obtener estructuras con dimensiones precisas de la longitud y el diámetro de los tubos, como así también del espesor de sus paredes [1,2].

En este trabajo se muestra la caracterización de la morfología superficial y la medición de los espesores de películas nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ , obtenidas por anodización electroquímica de titanio en condiciones específicas, mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) y microscopía confocal tridimensional (3DCM). Además, estos resultados se comparan con los obtenidos por técnicas microscópicas convencionales (SEM y TEM) [3].



**Palabras Clave:** Películas nanoestructuradas de  $\text{TiO}_2$ . AFM. Microscopía confocal tridimensional.

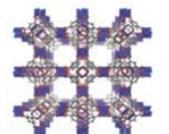
#### Referencias

- [1] Lee, K., A. Mazare and P. Schmuki. 2014. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanotubes. *Chem. Rev.* 114: 9385-9454.
- [2] Broens, M.I., W. Ramos Cervantes, D. Oyarzún Jerez, M. López Teijelo and O.E. Linarez Pérez. 2020. The keys to avoid undesired structural defects in nanotubular  $\text{TiO}_2$  films prepared by electrochemical anodization. *Ceramics Int.* 46: 13599-13606.
- [3] Oyarzún, D.P., O.E. Linarez Pérez, M. López Teijelo, C. Zúñiga, E. Jeraldo, D.A. Geraldo et al. 2016. Atomic Force Microscopy (AFM) and 3D Confocal Microscopy as alternative techniques for the morphological characterization of anodic  $\text{TiO}_2$  nanoporous layers. *Mater. Lett.* 65: 67-70.

**Agradecimientos:** Agradecemos el apoyo financiero de SECYT-UNC y CONICET. M.I.B. y W.R.C agradecen a CONICET por las becas concedidas. Agradecemos las mediciones de microscopía FE-SEM y confocal 3D en LAMARX (FAMAF-UNC), TEM en CIAP-INTA, AFM en LANN (INFIQC-UNC), Sistema Nacional de Microscopía-MINCYT y HR-TEM en CEDENA (USACH, Chile).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Metodología para la determinación del diámetro de nanopartículas semiconductoras en medios complejos mediante espectros de absorción

Diego Onna<sup>1</sup>, Ignacio Perez Ipiña<sup>2</sup>, Agustina Fernández Casafuz<sup>2</sup>, Álvaro Mayoral<sup>3,4</sup>, M. Ricardo Ibarra García<sup>4</sup>, Sara A. Bilmes<sup>1</sup>, María Luz Martínez Ricci<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Física de los Materiales, Medioambiente y Energía (INQUIMAE-CONICET), DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina. <sup>3</sup>Center for High-resolution Electron Microscopy (ChEM), School of Physical Science and Technology, Universidad ShanghaiTech, China. <sup>4</sup>Instituto de Nanociencias de Aragon (INA), Universidad de Zaragoza, España. E-mail: diego.onna@qi.fcen.uba.ar

Las nanopartículas semiconductoras (NPSs) son excelentes candidatas para diversas aplicaciones como las celdas solares, los diodos emisores de luz o los sensores. Debido a que las propiedades de estas partículas están fuertemente determinadas por el tamaño de las mismas, resulta muy importante caracterizar su tamaño para poder utilizarlas en diversas aplicaciones. En la mayoría de los casos, se incluyen en matrices complejas que dificultan la caracterización de su tamaño. En este trabajo, presentamos un procedimiento no destructivo, de bajo costo e *in situ* para calcular las distribuciones del tamaño de las NPSs en diferentes medios. Este método se basa en la deconvolución del espectro de absorbancia usando una base de datos de los espectros de absorbancia de las NPSs con diferentes tamaños. El método se validó frente a los tamaños de las NPSs obtenidos a partir de imágenes de microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM), mostrando una excelente concordancia entre ambas distribuciones. En particular, se analizan detalladamente NPSs de CdS embebidas en películas delgadas mesoporosas. El método fue extendido y validado para sistemas donde las NPSs se encontraban dentro de polímeros o bacterias, demostrando la versatilidad del método. En todos los casos analizados, los resultados obtenidos no presentaron diferencias estadísticas con los resultados derivados de imágenes TEM. Finalmente, se presenta el desarrollo de una aplicación web que aplica la metodología de este trabajo de una manera práctica y accesible para otros grupos de investigación.

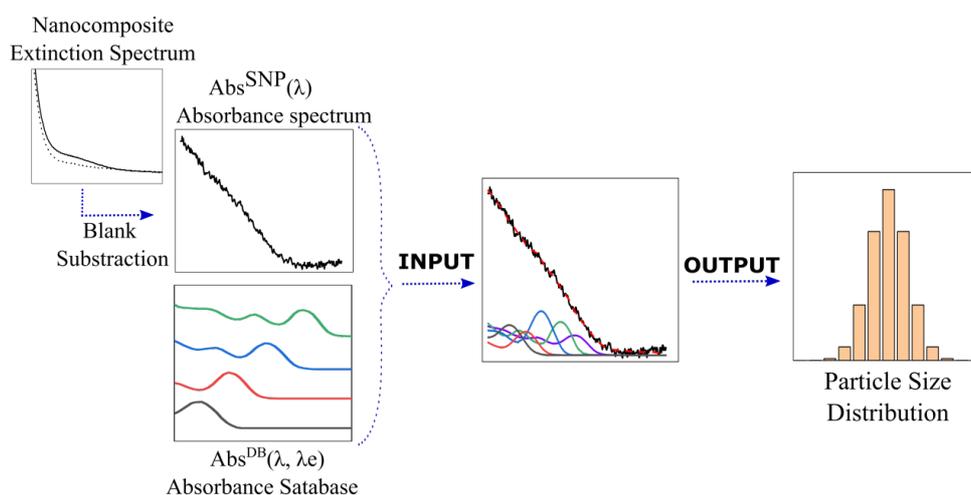


Figura 1. Esquema de la metodología de análisis utilizada.

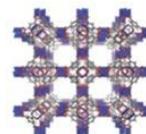
**Palabras Clave:** nanopartículas semiconductoras; determinación óptica; aplicación web.

**Referencias:** Onna, D., Ipiña, I. P., Casafuz, A. F., Mayoral, Á., García, M. R. I., Bilmes, S. A., & Ricci, M. L. M. (2019). Diameter distribution by deconvolution (DdD): absorption spectra as a practical tool for semiconductor nanoparticle PSD determination. *Nanoscale Advances*, 1(9), 3499-3505.

**Agradecimiento:** Los autores agradecen el financiamiento de Universidad de Buenos Aires (UBACyT 20020170200298B) y RECOLA (ELAC2015/T02-0830).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización estructural de nanopartículas de plata estabilizadas con exopolisacáridos de bacterias lácticas.

Valentina Rey<sup>1</sup>, Rita D. Dorado<sup>1</sup>, María Cecilia Rodríguez<sup>2</sup>, María Inés Torino<sup>2</sup>, Claudio D. Borsarelli<sup>1</sup> y María Beatriz Espeche Turbay<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Bionanotecnología del NOA (INBIONATEC), CONICET, Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), RN 9, Km 1125, 4206 Santiago del Estero. <sup>2</sup>Centro de Referencias para Lactobacilos (CERELA-CONICET), Chacabuco 145, San Miguel de Tucumán, 4000 Tucumán. valentinarey1@gmail.com

La obtención de nuevos materiales a escala nanométrica es un área de estudio y desarrollo de gran interés debido a las propiedades de estas nanoestructuras aplicables a numerosos campos de la ciencia y la tecnología. En este sentido, el empleo de las NPs de plata (AgNPs) estabilizadas con agentes que garanticen su biocompatibilidad, es motivo de creciente investigación; por lo tanto, el desarrollo de metodologías de obtención y consecuentemente de caracterización resulta de gran relevancia. Los polisacáridos, dentro de los que encontramos los exopolisacáridos (EPS), reúnen una serie de características estructurales que los convierte en candidatos adecuados a ser empleados como estabilizantes *in situ* en la síntesis de AgNPs, además de ser biocompatibles, biodegradables y abundantes en numerosas fuentes naturales [1].

En este trabajo se optimizó la síntesis de AgNPs empleando como agente estabilizante el EPS (0,01 – 3,2 mg/mL) extraído a partir de bacterias ácido-lácticas (*Weissella cibaria* FMYZ-21-1) (AgNP@EPS) aisladas de flores de maracuyá y se caracterizaron mediante espectroscopia UV-Vis, dispersión dinámica de la luz (DLS), potencial Z y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La AgNP@EPS se obtuvieron a partir de la ruptura fotoinducida de la cetona aromática  $\alpha$ -hidroxilada, 2-hidroxi-4'-(2-hidroxi-etoxi)-2-metil-propiofenona, generando radicales cetilos que reducen al ion plata, en medio acuoso y luz UVA como fuente de excitación. La evolución de la reacción se monitoreó *in situ* mediante espectroscopia UV-Vis a través del seguimiento de la banda de absorción del plasmón (SPB) con un  $\lambda_{MAX}$  de absorción cercano a  $\sim 400$  nm, característico de las AgNPs [2]. La presencia de cantidades adecuadas de agente estabilizante es necesaria para evitar procesos de oxidación y/o agregación de las mismas. Para encontrar las relaciones óptimas de concentración de EPS se trabajó con concentraciones crecientes del mismo (0,01 – 3,2 mgmL<sup>-1</sup>) y se pudo determinar que empleando cantidades de EPS menores a 0,3 mgmL<sup>-1</sup> (0,01 – 0,2 mgmL<sup>-1</sup>) las AgNPs se agregan, por lo tanto esta cantidad de agente estabilizante se estableció como la mínima concentración óptima para obtener AgNPs adecuadamente estabilizadas.

El análisis de las imágenes obtenidas por TEM demuestra la formación de NPs esféricas con un diámetro de  $\sim 13$  nm y con una distribución uniforme. La uniformidad del tamaño de la población de las estructuras obtenidas fue evidenciada también mediante medidas de DLS.

Mediante el empleo de técnicas espectroscópicas y de imagen fue posible caracterizar la morfología y distribución de tamaños de este nuevo nanocompuesto estabilizados con material biocompatible, lo cual le permite un potencial uso en áreas biomédicas.

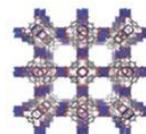
**Palabras Clave:** nanopartículas, exopolisacáridos, espectroscopia, microscopía.

#### Referencias

1. Sathiyarayanan, G., Dinesh Kumar, K. & Yang, Y. H. Microbial exopolysaccharide-mediated synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *Crit. Rev. Microbiol.* **43**, 731–752 (2017).
2. Rey, V. *et al.* Kinetics and growth mechanism of the photoinduced synthesis of silver nanoparticles stabilized with lysozyme. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **172**, 10–16 (2018).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Transmisión de la variación de nanoestructuras de Au con la temperatura.

Vanesa Muñoz, M. Soledad Álvarez Cerimedo y Cristina Hoppe

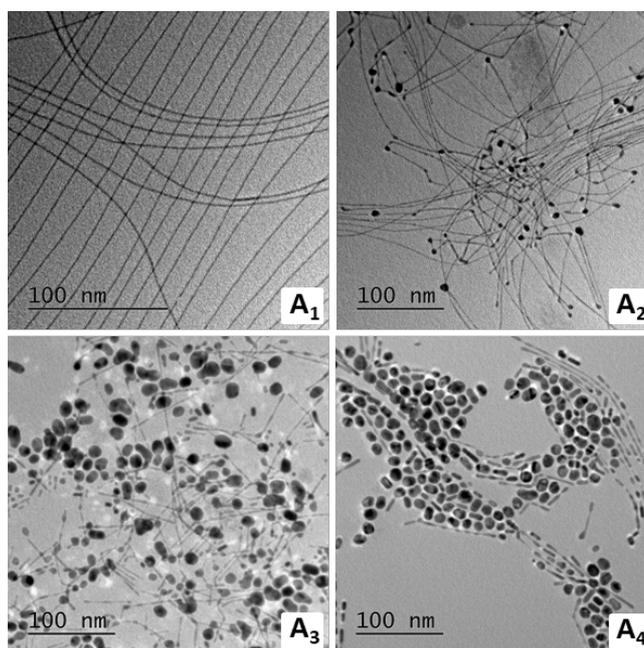
Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-CONICET-UNMDP). vanesam@fi.mdp.edu.ar

El objetivo de este trabajo es determinar el impacto que tienen las variables de síntesis sobre la forma y el tamaño de nanoestructuras anisotrópicas de oro tipo hilo (Au NWs, por sus siglas en inglés), usando como herramienta de caracterización la microscopía electrónica de transmisión.

Estas nanoestructuras se obtuvieron mezclando oleilamina,  $\text{HAuCl}_4$  y tri (isopropilsilano) en tetradecano en un medio sin agitación durante 12 horas. Se trabajó a temperatura ambiente ( $A_1$ ), a  $40^\circ\text{C}$  ( $A_2$ ), a  $60^\circ\text{C}$  ( $A_3$ ) y a  $80^\circ\text{C}$  ( $A_4$ ).

Todas las dispersiones de oro se depositaron sobre grillas de cobre de 200 mallas con película de Formvar estabilizadas con carbono y se estudiaron por microscopía electrónica de transmisión en un microscopio JEOL JEM 2100 con filamento de  $\text{B}_6\text{La}$  a 200 kV.

En las micrografías (Figura 1  $A_{1-4}$ ) pueden observarse las diferentes estructuras obtenidas a diferentes temperaturas de reacción. Como se observa, el aumento de la temperatura produce una evolución progresiva desde la estructura de nanohilo ultradelgado a la de nanopartícula esférica [1]. La diferencia en la morfología se atribuyó a un cambio en la estabilidad del complejo intermediario de reacción y a los cambios en la capacidad como estabilizante superficial de la oleilamina.



**Figura 1.** Micrografías TEM mostrando la evolución morfológica de las nanoestructuras generadas por calentamiento del medio desde  $25^\circ\text{C}$  (nanohilos ultradelgados de Au),  $A_1$  hasta  $80^\circ\text{C}$  (nanopartículas esféricas)  $A_4$ .

**Palabras Clave:** Nanoestructuras de oro, Microscopía Electrónica de Transmisión.

#### Referencias:

[1] F. Pschunder, J. Puig, L. J. Giovanetti, C. Huck-Iriart, F. G. Requejo, D. Buceta, C. E. Hoppe, J. M. Ramallo-López. New Insights into the Growth Mechanism of Ultrathin Au Nanowires from Combined in Situ EXAFS and SAXS Studies, *J. Phys. Chem. C* (2018), 122, 50, 29051-29061.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

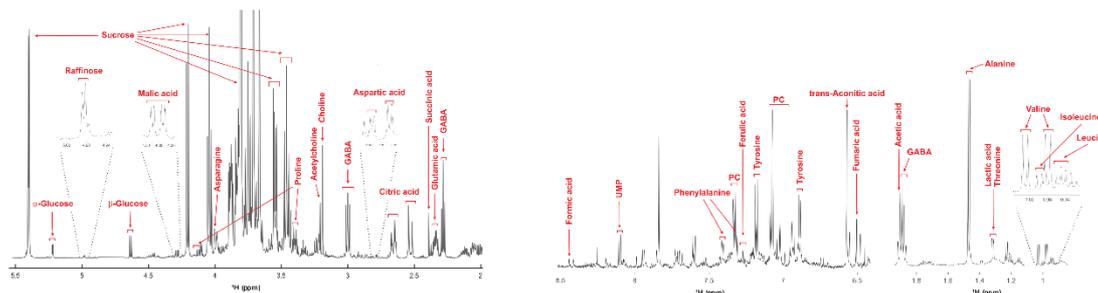


### Utilización de $^1\text{H}$ -RMN para la determinación de compuestos del metabolismo primario en ejes embrionarios de maíz

Liliana B. Pena<sup>1,2</sup>, Camila J. Moratto<sup>1</sup>, Micaela Pavoni<sup>1</sup>, Martín Arán<sup>3</sup> y Susana M. Gallego<sup>1,2</sup>

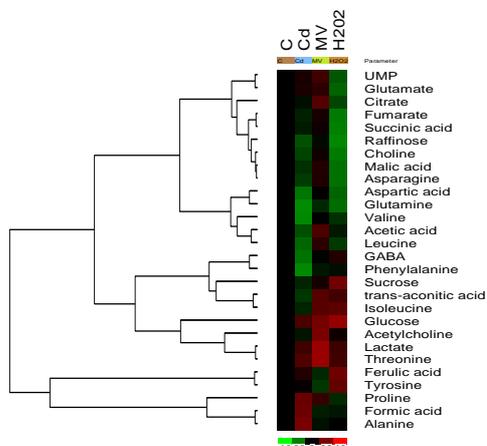
<sup>1</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica. <sup>2</sup>Instituto de Química y Físicoquímica Biológica Prof Alejandro C. Paladini (CONICET). <sup>3</sup>Laboratorio de RMN, Fundación Instituto Leloir (CONICET), Buenos Aires, Argentina. [lpna@ffybio.uba.ar](mailto:lpna@ffybio.uba.ar)

El análisis del perfil de metabolitos de bajo peso molecular en mezclas biológicas complejas permite conocer el resultado final de la expresión génica de un organismo en un momento particular. En nuestro caso, nos permite obtener valiosa información del desvío del metabolismo que se produce en plantas sometidas a condiciones ambientales desfavorables para su crecimiento. El presente estudio se llevó a cabo para evaluar esta diferencia en la composición de metabolitos hidrofílicos producida en ejes embrionarios de maíz por su exposición durante 24 h a  $10 \mu\text{M}$   $\text{CdCl}_2$  (Cd),  $0,5 \mu\text{M}$  metilvilógeno (MV) o  $1 \text{mM}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando espectroscopia RNM. Los ejes embrionarios de maíz luego de los tratamientos se molieron en  $\text{N}_2$  líquido y los metabolitos se extrajeron agregando metanol pre-enfriado. Luego de agitar y centrifugar se separaron los sobrenadantes y secaron en un evaporador rotatorio de vacío. El residuo se reconstituyó en una solución de fosfato de sodio conteniendo el estándar 3-trimetilsilil- [2,2,3,3- $^2\text{H}_4$ ]-propionato (TSP-d4) ( $\text{D}_2\text{O}$ , pH = 7.4). Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN 1D se adquirieron usando un programa Bruker 1D NOESY estándar (Figura 1).



**Figura 1.** Espectro típico  $^1\text{H}$ -RMN de 600 MHz de extractos metanólicos de ejes embrionarios de maíz

Los espectros fueron referenciados a la señal del TSP-d4 ( $^1\text{H} \delta = 0 \text{ppm}$ ), se eliminó la señal del agua y se corrigió la línea de base. Para la asignación de las resonancias se utilizaron las bases de datos HMDB y BMRB. Todas las asignaciones fueron confirmadas mediante espectros bidimensionales, incluyendo  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC y  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -TOCSY. Para el análisis multivariado se utilizó MetaboAnalyst 4.0.



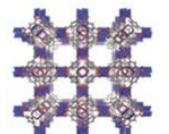
**Figura 2:** Mapas de calor de metabolitos polares combinados con análisis de agrupamiento jerárquico. Tratamientos: Cd ( $10 \mu\text{M}$ ), MV ( $0.5 \mu\text{M}$ ) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1 \text{mM}$ )

**Palabras Clave:** RMN, metabolismo, *Zea mays*.

La técnica implicó una preparación de muestra simple, con un alto rendimiento. Los datos obtenidos corresponden a cinco repeticiones de tres ensayos independientes. Se identificaron un total de 28 compuestos en las muestras de los ejes embrionarios, incluidos principalmente aminoácidos, ácidos carboxílicos y carbohidratos. Además, se observaron resonancias asignadas a compuestos fenólicos no identificados. Las diferencias entre tratamientos se muestran en la Figura 2.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

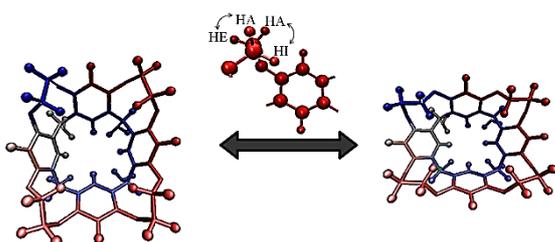


### Nueva propuesta para la determinación de estructuras en solución: combinación de espectros de RMN experimentales y calculados (GIAO), NOE cuantitativo y Dinámica Molecular

Dafne Saporito<sup>1</sup>, Gabriela L. Borosky<sup>2</sup>, Manuela E. García<sup>3</sup>, Marcelo Puiatti<sup>1</sup>, María T. Baumgartner<sup>1</sup>

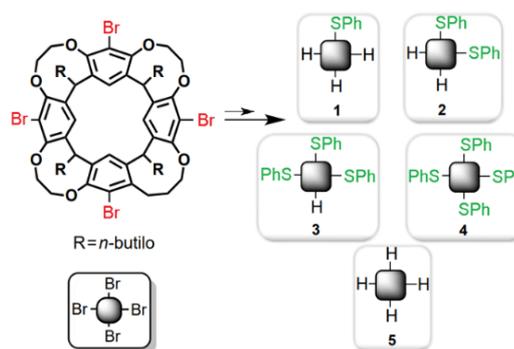
<sup>1</sup> INFIQC - Dpto. Química Orgánica (FCQ, UNC), Cba., Arg. <sup>2</sup> INFIQC - Dpto. Química Teórica y Computacional, (FCQ, UNC), Cba., Arg. <sup>3</sup> IMBIV - Dpto. Química Orgánica, (FCQ, UNC), Cba., Arg. dsaporito@unc.edu.ar

Compartimos la primera aplicación de Dinámica Molecular (DM) combinada con NOE cuantitativo (efecto Nuclear de Overhauser) y espectros de RMN experimentales y calculados para demostrar la interconversión en solución de resorcinarenos sustituidos (Fig. 1).



**Figura 1.** Proceso de interconversión conformacional de cavitando con puentes etilénicos.

Los cambios de geometría en estructuras basadas en resorcinarenos se reportaron para macrociclos multi-sustituidos.<sup>1</sup> Los cavitandos de tipo “velcrando” han demostrado rotaciones parciales, pero solo a nivel de sustituyentes.<sup>2</sup> Los macrociclos sintetizados (Fig. 2) con un puente etilénico en su borde superior, presentan una simetría  $C_{4v}$  (cuadrado) según los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y una  $C_{2v}$  (rectangular) en la geometría optimizada por DFT.<sup>1</sup> Para demostrar que ese perfil se debe a un proceso de interconversión en solución, se adquirió un espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a baja temperatura ( $-45^\circ\text{C}$ ), sin embargo, los resultados no fueron concluyentes.



**Figura 2.** Cavitandos analizados.

A partir de resultados de simulaciones de DM se plantea que la interconversión entre los confórmeros es posible a temperatura ambiente. Sin embargo, esta interconversión por la rotación de los puentes, es más factible en los compuestos con número par de sustituyentes, ya que las estructuras resultantes tienen la misma energía. Al combinar las técnicas mencionadas, comprobamos que las moléculas con número par de sustituyentes (**2**, **4** y **5**) presentan un excelente ajuste entre el promedio de los corrimientos químicos calculados (GIAO-RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ )<sup>3</sup> y el espectro experimental. Además, se corresponden las distancias medidas por experimentos de NOE cuantitativo con las promediadas de la geometría optimizada. Por otro lado, en el caso de **1** y **3**, hay un muy buen ajuste con el isómero más estable (sustituyentes en el lado largo del rectángulo, fig. 1), estructura mayoritaria en solución.

En conclusión, mediante una combinación de técnicas experimentales y teóricas se pudo demostrar un proceso de interconversión en solución de difícil determinación.

**Palabras Clave:** Interconversión estructural, Dinámica Molecular, NOE cuantitativo, GIAO-RMN.

#### Referencias y agradecimientos:

- 1- N. Kodiah Beyeh, J. Aumanen, A. Åhman, M. Luostarinen, H. Mansikkamäki, M. Nissinen, J. Korppi-Tommola, K. Rissanen, *New J. Chem.* 2007, 31, 370–376.
  - 2- W. J. Ong, F. Bertani, E. Dalcanale, T. M. Swager, *Synthesis* 2017, 49, 358-364.
  - 3- K. Wolinski, F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8251-8260.
- Agradecemos al Instituto de Química del Rosario (IQUIR, CONICET-UNR) por las mediciones de RMN a baja temperatura y al Prof. Roberto R. Gil (Universidad Carnegie Mellon, Pensilvania, EEUU) por los experimentos de NOE cuantitativo.



# CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales

## 1er Encuentro Virtual

### 9 al 11 de Septiembre de 2020



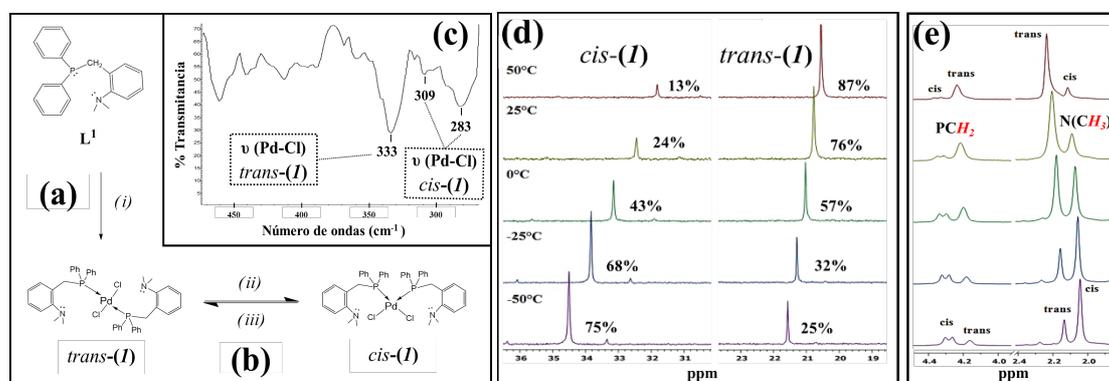
#### Caracterización de los isómeros *cis*-y *trans*- del complejo dicloro-bis(*o*-dimetilamino-difenilbenzilfosfina)paladio(II) empleando resonancia magnética nuclear.

Edmanuel Lucena-Mendoza<sup>1,3</sup>, Ligia Llovera<sup>2</sup>, María Nuñez<sup>2</sup>, René Monserratt<sup>3</sup>, Edgar Ocando-Mavárez<sup>1</sup> y Juan M. García-Garfido<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Físico-Química Orgánica y <sup>2</sup>Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear. Centro de Química "Dr. Gabriel Chuchani", Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas 1020-A, Venezuela. <sup>3</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional Experimental Politécnica "Antonio José de Sucre" (UNEXPO), Barquisimeto, Venezuela.

\*Email: juanmanuelgarfido@gmail.com

Fosfinas polifuncionales son empleadas ampliamente como ligandos en catalizadores metálicos homogéneos [1, 2]. La adecuada selección de las funcionalidades químicas unidas al átomo de fósforo le permiten inducir efectos estéricos y electrónicos sobre el centro metálico al cual se encuentra coordinado lo que resulta en catalizadores metálicos con mejorada selectividad o reactividad [2, 3]. Con el propósito de obtener complejos metálicos para potenciales aplicaciones catalíticas, hemos trabajado en la síntesis de complejos de paladio(II) con el ligando *o*-dimetilamino-difenilbenzilfosfina [ $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-NMe}_2$  ( $\text{L}^1$ )]. En este trabajo, se llevó a cabo la reacción de  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  con dos equivalentes del ligando fosfina  $\text{L}^1$  obteniendo un sólido amarillo pálido con un rendimiento del 67 % (Figura 1-a). Las técnicas de espectroscopia de infrarrojo (Figura 1-c) y resonancia magnética nuclear fueron utilizadas para la caracterización del compuesto aislado. En este sentido, espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^1\text{H}$  a temperatura variable (Figuras 1-d,e) evidenciaron la existencia de un equilibrio dinámico en solución generado por la reacción de isomerización de los isómeros *cis*- y *trans*- del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{L}^1)_2]$  (1) (Figura 1-b). La espectroscopia de RMN a temperatura variable resultó ser una herramienta útil para distinguir los isómeros *cis*- y *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^1)_2]$  (1) en solución [4, 5].



**Figura 1.** (a) Síntesis de complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{L}^1)_2]$  (1). (i)  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 24 h. (b) Equilibrio fluxional por isomerización *cis*-, *trans*-(1) en solución. (ii) de 0 a  $-50^\circ\text{C}$  y (iii) de 25 a  $50^\circ\text{C}$ . (c) Espectro FT-IR. Espectros de RMN-TV (50 a  $-50^\circ\text{C}$ ) en  $\text{CDCl}_3$ , para mezcla de complejos *cis*- y *trans*-(1): (d)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y (e)  $^1\text{H}$ .

**Palabras Clave:** Ligando híbrido, Complejo de Pd(II), Equilibrio fluxional en solución, RMN-TV, FT-IR lejano

#### Agradecimientos:

Los autores agradecemos al Ministro de Ciencias y Tecnología de la República Bolivariana de Venezuela y al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (Proyectos 1210 y 0821) por el apoyo financiero a este trabajo de investigación.

#### Referencias:

[1] P. Kamer y P. Van Leeuwen; Phosphorus (III) Ligands in Homogeneous Catalysis (2012). [2] A. Bader y E. Lindner; *Coordination Chemistry Reviews* 108 (1991) 27–110. [3] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313–348. [4] D. Cooper y J. Powell; *Can. J. Chem.* 51 (1973) 1634–1644. [5] S. Kegley y A. Pinhas; *Problems and Solutions in Organometallic Chemistry* (1986).



# CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales

## 1er Encuentro Virtual

9 al 11 de Septiembre de 2020



### Estudio de hemilabilidad de ligandos dialilfosfina empleando resonancia magnética nuclear (RMN)

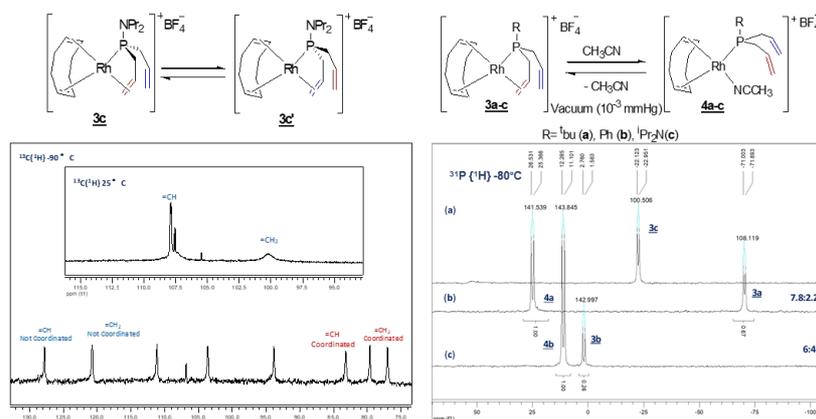
Juan M. García-Garfido\* <sup>1,2</sup>, Edgar Ocando-Mavárez<sup>1</sup>, Ligia Llovera<sup>1</sup>, María Nuñez<sup>1</sup>, Daniela Briceño<sup>1</sup>, Sarah Pekerar<sup>1</sup> y David Santiago Coll<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Físicoquímica Orgánica y Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, Centro de Química “Dr Gabriel Chuchani”, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas 1020-A, Venezuela. <sup>2</sup>Departamento de Física, Universidad de Santiago de Chile, Av. Ecuador 3493, Estación Central, Santiago, Chile. <sup>3</sup>Laboratorio de Físico-Química Teórica de Materiales, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas, Venezuela.

\*Email: juanmanuelgarfido@gmail.com

Complejos metálicos con ligandos hemilábiles han atraído gran interés debido a sus aplicaciones como catalizadores homogéneos o quimiosensores de pequeñas moléculas <sup>1,2</sup>. Ligandos hemilábiles tienen la capacidad de crear u ocupar de forma reversible un sitio vacante en la esfera de coordinación del metal, permitiendo la coordinación reversible de una molécula orgánica, así como, estabilizando intermediarios reactivos. Esta propiedad (hemilabilidad) permite mejorar tanto la actividad como la selectividad de reacciones catalíticas en fase homogénea.

En este trabajo hemos estudiado las propiedades hemilábiles de ligandos dialilfosfina con el propósito de obtener complejos metálicos para potenciales aplicaciones catalíticas <sup>3,4</sup>. Para este estudio, fueron preparados complejos catiónicos de rodio(I) (**2a-c**) donde el ligando dialilfosfina exhibe un modo de coordinación bidentado en el estado sólido. En solución, un equilibrio dinámico generado por el intercambio entre los dobles enlaces alilo fue detectado por análisis de RMN a baja temperatura (Figura 1). De igual manera, la técnica de resonancia magnética nuclear a temperatura variable fue empleada para monitorear el equilibrio fluxional generado en solución por el desplazamiento reversible del doble enlace alilo por presencia de un solvente coordinante como acetonitrilo (Figura 1). La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) resultó ser una herramienta ideal para analizar los equilibrios dinámicos generados en solución por el comportamiento hemilábil del ligando dialilfosfina.



**Figura 1.** Equilibrios dinámicos en solución generado por el comportamiento hemilábil del ligando dialilfosfina (superior). Espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a -90 y -80°C, respectivamente (Inferior).

**Palabras Clave:** Ligandos hemilábiles, Dialilfosfina, RMN.

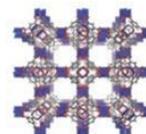
**Agradecimientos:** Los autores agradecemos al Ministro de Ciencias y Tecnología de la República Bolivariana de Venezuela y al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (Proyectos 1210 y 0821) por el apoyo financiero a este trabajo de investigación.

#### Referencias:

- (1) Angell, S. E., Rogers, C. W., Zhang, Y., Wolf, M. O. & Jones, W. E. *Coordination Chemistry Reviews* vol. 250 1829–1841 (2006).
- (2) Braunstein, P. *Journal of Organometallic Chemistry* vol. 689 3953–3967 (2004).
- (3) García, J. M. *et al. Inorganica Chim. Acta* **414**, 250–256 (2014).
- (4) Rosales, J. *et al. Inorganica Chim. Acta* **467**, 155–162 (2017).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de una superficie polimérica utilizada como plataforma para el diseño de sensores electroquímicos

Brenda I. Beleiro<sup>1,3</sup>, Marianela J. Vega<sup>2</sup>, Juan M. Lázaro Martínez<sup>4</sup>, Silvia A. Miscoria<sup>1</sup>, Luis E. Ojeda<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química. <sup>2</sup>Departamento de Medicina. Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco. <sup>3</sup>CONICET – CIT “Golfo San Jorge”. Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina. <sup>4</sup>IQUIMEFA-UBA-CONICET, Facultad de Farmacia y Bioquímica (UBA), CABA. [luisojeda@unpata.edu.ar](mailto:luisojeda@unpata.edu.ar)

Un objetivo de gran interés en el campo del control medioambiental es el diseño, preparación y caracterización de sensores químicos altamente selectivos a contaminantes y que sean fácilmente transportables para mediciones *in situ*. Con esta premisa, hemos diseñado plataformas electroquímicas para la medición de cobalto en muestras reales complejas mediante la generación de un polímero sobre una plataforma carbonada. El polímero se obtuvo mediante polimerización electroquímica a partir de dimetilglioxima, DMG, molécula altamente selectiva al ión Co (II), preparada en buffer amonio y depositada sobre carbono vítreo mediante dos técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica y electrodeposición a potencial constante. Se estudió su comportamiento electroquímico evaluando su oxidación/reducción buscando el potencial adecuado para su posterior estudio y se realizaron estudios de caracterización de la superficie polimérica mediante microscopía electrónica, espectroelectroquímica y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS, buscando la densidad de la deposición y la presencia de *pinholes* necesarios para la posterior reacción electroquímica al enfrentarlo a muestras contaminadas.

Se evaluaron los parámetros de mérito de los distintos sensores preparados variando la concentración de dimetilglioxima, pHs, tiempos y velocidades de deposición mediante voltamperometrías cíclicas y amperometrías. La muestra real de elección fue agua de mar contaminada con distintas cantidades de cobalto. Tanto los estudios voltamperométricos como los amperométricos demostraron que la respuesta del sensor no es interferida por el medio, lo cual es indispensable para la aplicación en muestras *in situ*.

Se realizaron los estudios correspondientes a sensibilidad, selectividad, límite de detección, rango dinámico, estabilidad, reproducibilidad y repetitividad para todas las opciones, el estudio completo para conocer la *performance* analítica de los electrodos, arrojando valores de reproducibilidad menores al 5%, un rango dinámico de 0,1 – 1,2 mM ( $R^2 = 0,999$ ), y una sensibilidad de  $(43 \pm 2)$  mA/mM.

La presencia de la DMG, se confirmó a través de los estudios por XPS los cuales mostraron señales correspondientes a los nitrógenos de grupos oximas, y además, a nitrógenos reducidos, que teóricamente estarían asociados a sitios de polimerización de la molécula en cuestión.

Los estudios por microscopía electrónica de barrido SEM evidenciaron formas semiesféricas características de los polímeros generados electroquímicamente. Por su parte, los ensayos de espectroelectroquímica demostraron que la cantidad de ciclos voltamperométricos para lograr la mayor densidad superficial se logra a los 30 ciclos, coincidiendo con los estudios voltamperométricos realizados a las superficies modificadas por esta técnica.

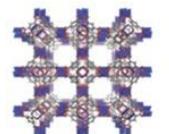
La excelente *performance* del polímero, la combinación del rendimiento analítico con la comodidad de manipulación y el bajo costo de preparación, abren las puertas a nuevos diseños de sensores electroquímicos basados en polímeros electrogenerados sobre superficies electroactivas para hacer frente a las necesidades actuales de análisis químicos ambientales.

**Palabras Clave:** sensor, dimetilglioxima, cobalto, electroquímica, XPS, espectroelectroquímica, SEM.

**Referencias y agradecimientos:** Agradecimientos al CONICET por las becas doctorales CIT-CONICET de B.I.B. y L.E.O.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

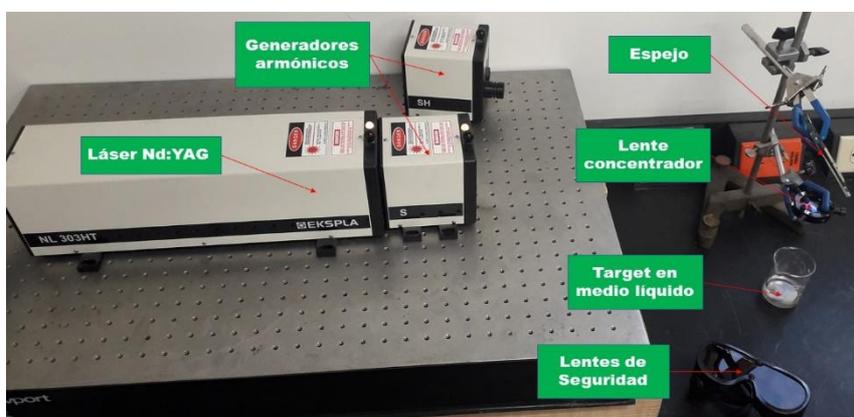


### Síntesis de nanoestructuras metálicas, de óxidos metálicos y de carbono por ablación láser en medio líquido y su caracterización

José P. Ruiz<sup>1</sup>, Francisco S. Pomar<sup>2</sup>, Mitchell R. Robles<sup>2</sup>, Carolina C. Peña<sup>1</sup> y Eduardo P. Tijerina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Tecnológica General Mariano Escobedo (UTE), Nuevo León, México. <sup>2</sup>Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (FCFM-UANL). ute.nm.301710108@gmail.com

En la actualidad las nanoestructuras han recibido una atención cada vez mayor en varios campos de la ciencia básica y aplicada, debido a que, en el rango nanométrico los materiales exhiben nuevas propiedades interesantes para múltiples aplicaciones como catalizadores, sensores, semiconductores, condensadores, baterías, entre otras. Debido a esto, resulta de gran importancia explorar métodos de síntesis que sean más rápidos, sencillos y baratos. En los últimos años, ha sido de interés la investigación de la ablación con láser en medio líquido, como una alternativa económica para la síntesis de nanoestructuras. Esta técnica consiste en enfocar un láser pulsado de alta potencia sobre un blanco sólido que se encuentra dentro de un medio líquido. La energía del pulso láser es absorbida por el blanco produciendo una onda de choque y un plasma que actúan como reactor para la formación de las nanoestructuras a través de la condensación de los átomos expulsados del blanco. En este trabajo, se logró sintetizar nanoestructuras OD (nanopartículas esféricas simples y core-shell), 1D (nanorods y nanowires) y 2D (grafeno) utilizando blancos sólidos de Cu, Fe, Ni-Cr, Acero y Carbono en agua, acetona y etanol como medios líquidos. La caracterización de las muestras sintetizadas se realizó mediante espectroscopía UV-Vis para conocer sus propiedades ópticas y con microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar la morfología y el tamaño de las nanoestructuras sintetizadas.



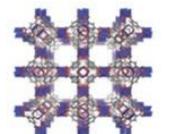
**Figura 1.** Fotografía del arreglo experimental utilizado para la síntesis de las nanoestructuras por ablación láser en medio líquido.

**Palabras Clave:** Nanoestructuras, Ablación láser, Medio líquido.

**Referencias y agradecimientos:** Mafuné F., Kohno J., Takeda Y., Journal of Physical Chemistry, vol. 104, no. 35, 2000; Amendola V., Scaramuzza S., Agnoli S., Nano Research, vol. 8, no. 12, 2015; Zamiri R., Azmi B., Ahangar H., Zamiri G., Shahril M. and Wahab Z., Bulletin Materials Science, vol. 35, 2012; Desarkar H., Kumbhakar P. and Mitra, A., Laser Physics Letters, vol. 10, 2013; Santillán J., Videla F., Fernández M., Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 46, 2013. Los autores agradecen a la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas por proporcionar la infraestructura, materiales y equipos necesarios para la realización del proyecto. Las caracterizaciones de las muestras fueron realizadas con el apoyo del Dr. Mitchell Abraham Ruiz Robles y del Dr. Manuel García Méndez.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



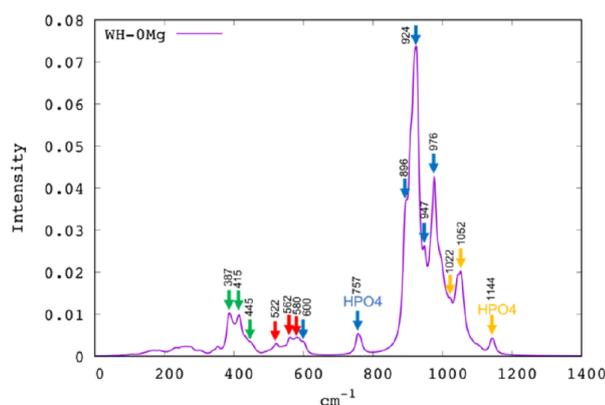
### Elucidando la estructura cristalográfica de la whitlockita

Estefanía Colombo<sup>1</sup>, Gustavo Belletti<sup>1</sup>, Theáu Debroise<sup>2</sup>, Paola Quaino<sup>1</sup> y Frederik Tielens<sup>2</sup>

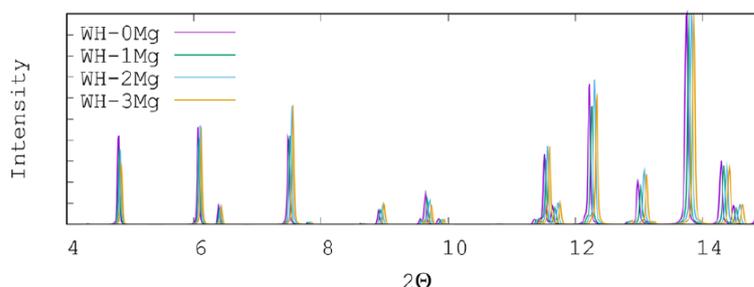
<sup>1</sup>Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, CONICET-UNL), Santa Fe, Argentina. <sup>2</sup>General Chemistry (ALGC) – Materials Modelling Group, Vrije Universiteit Brussel (Free University Brussels, VUB), Bruselas, Bélgica. ecolombo@fiq.unl.edu.ar

La whitlockita es una fase del fosfato de calcio de gran interés en investigación y clínica médica, ya que es el constituyente de diversas patologías, como ser calcificaciones anormales de cálculos dentales, cálculos renales o calcificaciones distróficas de origen tuberculoso. Ésta es un material complejo que incluye sustituciones y vacancias de cationes y protonación de grupos fosfato. Se pueden encontrar diferentes composiciones químicas entre los materiales descritos como whitlockita, según sus diferentes orígenes. En este trabajo, nos enfocamos en la composición  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Debido a su importancia biológica y a la carencia de especificaciones sobre la misma en bibliografía, se procedió a definir su estructura mediante cálculos de DFT, a fin de cuantificar la capacidad de la whitlockita para mantener las sustituciones y vacancias catiónicas en sitios preferenciales. Las estructuras cristalográficas de la whitlockita pura y con sustituciones de  $\text{Mg}^{2+}$  fueron calculadas mediante DFT. Además, se caracterizó el impacto de sustituciones de  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  mediante espectro de vibración RAMAN y difractografía de rayos X, obtenidos también mediante DFT. Los datos teóricos se confrontaron con datos experimentales de origen clínico, en la medida de lo posible.

Se espera que la caracterización de la estructura de la whitlockita contribuya a la detección y diagnóstico de calcificaciones biológicas.



**Figura 1:** Caracterización mediante espectroscopía Raman de la estructura de la whitlockita.

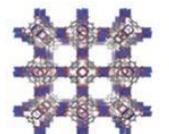


**Figura 2:** Caracterización mediante difractografía de rayos X de la estructura de la whitlockita.

**Palabras Clave:** WHITLOKITA, CRISTALOGRAFÍA, RAMAN, XRD.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Estudios de polímeros conductores orgánicos mediante técnicas de caracterización electro-ópticas: espectroelectroquímica (SEC) y espectroscopía de fotovoltaje superficial (SPV).

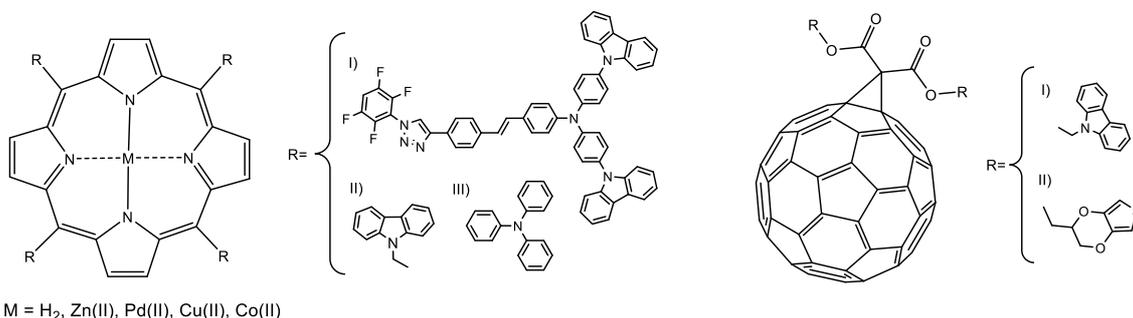
Javier E. Durantini, Raúl A. Rubio, Miguel A. Gervaldo y Luis A. Otero.

IITEMA-CONICET, Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto-CONICET Agencia Postal Nro. 3, X5804BYA Río Cuarto, Córdoba, Argentina. [jdurantini@exa.unrc.edu.ar](mailto:jdurantini@exa.unrc.edu.ar)

La integración de dos técnicas muy diferentes, por un lado, la electroquímica convencional y por el otro la espectroscopía para dar lugar a la técnica de caracterización espectroelectroquímica (SEC) nos permite obtener una descripción completa de las especies interviniente y de los procesos asociados a las transferencias electrónicas y procesos redox para diferentes tipos de moléculas [1]. Asimismo la espectroscopía de fotovoltaje superficial (SPV) es un método de caracterización muy potente, no destructivo y sin contacto con la muestra, que permite estudiar los procesos de generación de portadores de carga inducidos por absorción de radiación electromagnética. Esta técnica se ha aplicado satisfactoriamente en la caracterización de diferentes materiales semiconductores orgánicos e inorgánicos, como así también a heterouniones en multicapas y nanoestructuras [2]. Es una metodología altamente sensible que puede dar información importante acerca de la estructura electrónica y las propiedades ópticas de nanoestructuras.

En este trabajo se estudiaron y caracterizaron mediante las técnicas electro-ópticas SEC y SPV polímeros orgánicos generados a partir de la polimerización electroquímica de sus respectivos monómeros sobre sustratos conductores. Para lo cual se utilizaron monómeros de porfirinas y fullerenos sustituidos con grupos electropolimerizables (figura 1). Las porfirinas fueron modificadas con cuatro grupos conjugados  $\pi$  y además se emplearon diferentes metales centrales, produciendo cambios en los potenciales redox de los monómeros. Los grupos carbazol (CBZ) y trifenilamina (TPA) unidos a cada uno de estos cuatro grupos sufrieron reacciones de acoplamiento electroquímicos de cationes radicales formando películas poliméricas ramificadas [3]. Asimismo, el fullereno se utilizó como sistema  $\pi$  conjugado y los grupos carbazol (CBZ) o etilendioxitiofeno (EDOT) fueron unidos al mismo a modo de permitir su electropolimerización [4].

Mediante estudios de SPV se pudo demostrar la capacidad de estos materiales para generar estados de separación de cargas fotoinducidos. Además, dadas las características espectrales de este tipo de compuestos y los cambios que las mismas sufren cuando son sometidos a procesos de oxidación-reducción, se analizaron sus capacidades de generar efectos electrocromáticos.



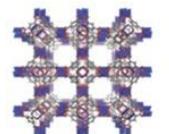
**Figura 1.** Estructuras de los monómeros de porfirina y fullereno estudiados mediante SEC y SPV

**Palabras Clave:** Electropolimerización, espectroelectroquímica, fotovoltaje, electrocromismo, porfirinas, fullereno, SEC, SPV.

**Referencias:** 1) Y. Zhai, Z. S. Zhou, C. Zhu, S. Dong. *Nanoscale*, 2018,10, 3089-3111. 2) *Surface Photovoltage Analysis of Photoactive Materials*. T. Dittrich, S. Fengler. World Scientific. 2019. 3) M. I. Mangione, R. A. Spanevello, D. Minudri, P. Cavallo, L. Otero, F. Fungo, *Electrochimica Acta*, 2018, 263, 585-595. 4) D.A. Heredia, E.J. Gonzalez Lopez, E.N. Durantini, J. Durantini, T. Dittrich, J. Rappich, L. Macor, C. Solis, G.M. Morales, M. Gervaldo, L. Otero. *Electrochimica Acta*, 2019, 311, 178-191.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Generación de electropolímeros conductores basados en Porficceno. Aplicación en dispositivos electrocrómicos

Melisa Renfige, Lorena Macor, Miguel Gervaldo y Luis Otero

IITEMA-UNRC, Río Cuarto, Córdoba, Argentina. Imacor@exa.unrc.edu.ar

El efecto electrocrómico es un cambio en el espectro de absorción de radiación electromagnética en la zona visible del espectro, y por lo tanto del color, que sufre un material cuando es sometido a la aplicación de un voltaje externo. Cuando el cambio de color es reversible y ocurre en tiempos cortos, el material puede usarse para la fabricación de dispositivos, tales como las ventanas electrocrómicas. Estas ventanas tienen gran potencialidad para el ahorro de energía, ya que se puede permitir el ingreso de luz visible, con el consecuente ahorro de iluminación interna, y además filtrar la radiación infrarroja, lo que disminuye la necesidad de gasto de energía en climatización. En la actualidad existen diversos materiales que pueden ser utilizados para la generación de dispositivos electrocrómicos, entre los cuales se encuentran los polímeros orgánicos.<sup>1</sup> Para este tipo de material, la metodología de formación y deposición de las películas electrocrómicas juega un papel clave en la construcción de los dispositivos a escala industrial. En este sentido, la polimerización electroquímica de monómeros electroactivos sobre diferentes sustratos permite de forma simultánea la síntesis y deposición de la película polimérica, requiriendo solo que el monómero sea soluble. Además, es un procedimiento que se realiza a temperatura ambiente, con un control fácil y adecuado del espesor de la película.<sup>2</sup> Por este motivo, se ha diseñado un monómero de porficceno, el cual fue adecuadamente funcionalizado con cuatro grupos carbazol, los que también son electroquímicamente activos (Figura 1). Esta característica permite la generación de polímeros hiperramificados y totalmente conjugados, con capacidad de transporte de carga, manteniendo la actividad redox de las películas formadas. La aplicación de potenciales adecuados genera cambios en la absorción de luz en la zona ultravioleta-visible e infrarroja del espectro electromagnético, debido a los procesos de oxidación-reducción que sufre el polímero (Figura 2). De esta forma se logró sintetizar un monómero de porficceno, el cual al estar debidamente funcionalizado permitió la generación de un electropolímero, que cuando es sometido a potenciales catódicos presenta cambios en su coloración, con comportamiento de un material electrocrómico.

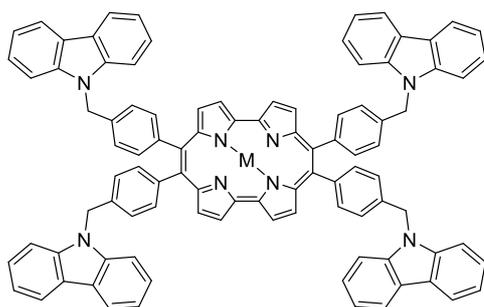


Figura 1. Estructura química del monómero de Porficceno utilizado.

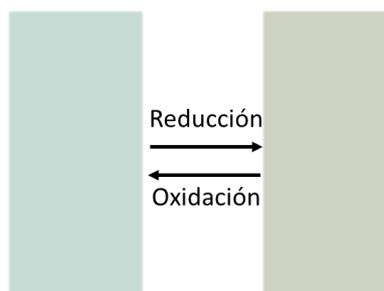


Figura 2. Cambios de color observados bajo la aplicación de potenciales catódicos.

**Palabras Clave:** Dispositivos electrocrómicos, Porficceno, Electropolímeros, Electroquímica.

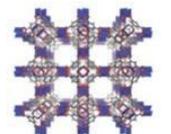
**Agradecimientos:** Los autores agradecen por el financiamiento a la Secretaria de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de Río Cuarto (Secyt-UNRC), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT).

**Referencias:**

- 1.- Jinbo Kim, Maxime Rémond, Donghwan Kim, Hwandong Jang, and Eunkyong Kim, *Adv. Mater. Technol.* 2020, 1900890.
- 2.- Xiaofang Liu, Tianmin Cao, Wenqian Yao, Lanlan Shen, Jingkun Xu, Fengxing Jiang, Yukou Du, *Journal of Colloid and Interface Science* 570, 2020, 382–389.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

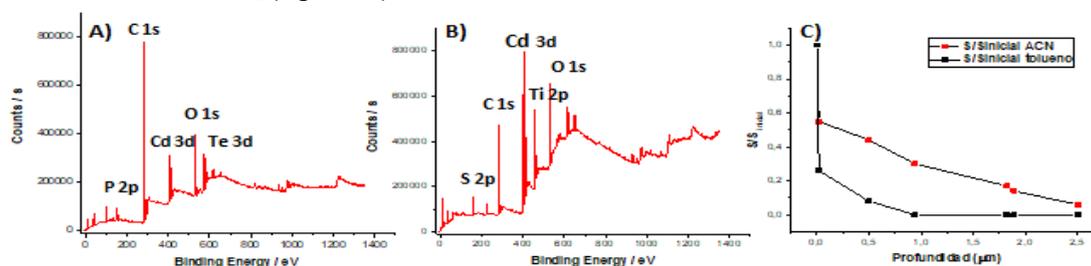


### Caracterización de la química y la distribución interna de puntos cuánticos de CdTe en películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> mediante XPS

Andrés Asenjo, Omar Linarez Pérez y Rodrigo A. Iglesias

Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina. a.asenjo88@gmail.com.

En los últimos años, el número de estudios relativos a interfaces nanoestructuradas para aplicaciones fotovoltaicas ha aumentado notoriamente. Dentro de estos sistemas, uno de los más estudiados corresponde a las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos (Quantum dots sensitized solar cells, QDSSC). Entre las matrices de soporte usualmente empleadas, las películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub>, permiten absorber fotones en el rango UV y, además, su nanoestructuración proporciona una alta área superficial para soportar puntos cuánticos como material absorbente en el rango visible. Dentro de las principales ventajas de estos fotoánodos resalta la posibilidad de modificar su zona espectral de absorción sintonizando el tamaño de los Quantum dots (Qdots). Sin embargo, se ha encontrado que su funcionalidad puede ser limitada, siendo inestables en presencia de algunas cuplas redox debido a procesos de fotocorrosión. Adicionalmente, se ha evidenciado que la exposición del sistema sensibilizado en solventes de diferente polaridad tiene un efecto importante en las medidas de fotocorriente, relacionados con la distribución de los Qdots a lo largo de los tubos [1]. En el presente trabajo, se estudia la composición y el cambio químico, obtenidos mediante XPS, al sensibilizar películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> con puntos cuánticos de CdTe. Además, se analiza el efecto de la exposición del fotoánodo en solución de Na<sub>2</sub>S e iluminación en las medidas de fotocorriente, como así también la distribución de los Qdots al exponer el sistema en tolueno y acetonitrilo. En una primera instancia, se realizó la caracterización de los Qdots previamente sintetizados dispersados en tolueno (Figura 1A), para luego realizar la sensibilización de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> por adsorción directa. La distribución y cubrimiento de los Qdots en los nanotubos influye en la eficiencia de separación de carga y en la generación efectiva de portadores de carga. Por esto se realizó una caracterización química con decapado de las películas mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para evidenciar la calidad y distribución de CdTe en el interior de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>. En los primeros 100 nm de decapado, se encontró la presencia de especies oxidadas de Te en interacción con TiO<sub>2</sub>.CdTe, señales que desaparecen a profundidades mayores, manteniéndose solamente los picos característicos de CdTe. Posterior a las medidas de fotocorriente en Na<sub>2</sub>S del fotoánodo expuesto en tolueno y acetonitrilo, el análisis químico muestra la desaparición de la señal de Te (Figura 1B). Además, se evidencia que la exposición del fotoánodo sensibilizado y expuesto posteriormente a un solvente de mayor polaridad (acetonitrilo) genera una mayor distribución a lo largo de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> (Figura 1C).



**Figura 1.** A) Espectro XPS amplios de Qdots de CdTe B) Espectro XPS amplio de TiO<sub>2</sub>.CdTe en exposición en Na<sub>2</sub>S C) Perfil de distribución de Qdots a lo largo de los nanotubos en tolueno y acetonitrilo.

En base a estos resultados, se postula que la desaparición de la señal de Te expuestos a soluciones de Na<sub>2</sub>S se debe a la ocurrencia de una reacción de sustitución, formando CdS.

**Palabras Clave:** Quantum dots, Celdas solares, XPS

[1] Torresan, M., Baruzzi, A., Iglesias, R., Sol. Mat, 2017, 164, 107-113



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

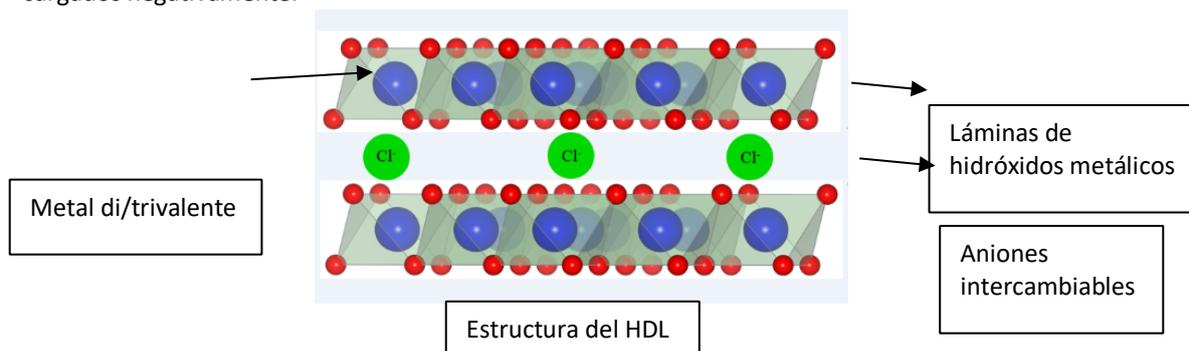


### Técnicas útiles para la caracterización de hidróxidos dobles laminares utilizados en la captación y liberación controlada de aniones

López Nicolas A., Luengo Carina, Puccia Virginia y Avena Marcelo

INQUISUR (Instituto Química del Sur), UNS (Universidad Nacional del Sur), Bahía Blanca, Argentina. [nicolas.lopez@uns.edu.ar](mailto:nicolas.lopez@uns.edu.ar)

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son arcillas que se consideran una de las matrices inorgánicas más prometedoras para la distribución en medios biológicos de drogas farmacéuticas debido a su baja toxicidad, alta capacidad de reserva y elevada captación celular. La estructura de los HDL se basa en una red bidimensional plana compuesta de láminas de hidróxidos de iones metálicos di y trivalentes. La sustitución isomórfica de algunos iones divalentes por iones trivalentes da lugar a una carga positiva residual en la red, la cual es balanceada con aniones intercambiables y moléculas de agua colocadas en el espacio interlaminares. Estos compuestos tienen la fórmula general  $[M_x^{2+}M_y^{3+}(OH)_{2(x+y)}]A_{y/n}^{n-} \cdot mH_2O$ , donde  $M^{2+}$  es el ión metálico divalente,  $M^{3+}$  es el ión metálico trivalente, y  $A^{n-}$  es el anión. Debido a su capacidad de intercambio aniónico, los HDL pueden intercalar entre sus láminas compuestos farmacéuticos (permitiendo la posterior liberación controlada de los mismos), pesticidas, nutrientes, y otros compuestos cargados negativamente.



Una de las principales dificultades en la síntesis de los HDL es lograr una intercalación homogénea, impidiendo que la sustancia a intercalar precipite como una nueva fase cristalina. Es por ello que las técnicas de caracterización estructural apuntan principalmente a dilucidar si se ha logrado esa intercalación homogénea.

Después de los análisis químicos del sólido, la técnica de caracterización por excelencia es la difracción de rayos X (DRX), que permite corroborar a través de la reflexión del plano 003 si el anión de interés resultó intercalado, y si se formó alguna nueva fase cristalina. Sin embargo, no siempre permite asegurar si hubo intercalación. Otra técnica muy útil es la calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría (DSC/TG), con la que, en muchos casos, es posible detectar la formación de una nueva fase sólida, o deducir si la molécula en cuestión está intercalada o adsorbida. Información complementaria sobre la formación de nuevas fases puede obtenerse a través de espectroscopía IR y las microscopías electrónicas (SEM/TEM) combinadas con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX), que pueden revelar heterogeneidad en el material particulado y en la composición química.

Por otra parte, las mediciones de movilidad electroforética y los estudios de cinética de disolución brindan valiosa información sobre la reactividad de la superficie de las partículas en el medio acuoso. Las movilidades electroforéticas pueden detectar la presencia de los aniones adsorbidos en la superficie de las partículas. Las cinéticas de disolución arrojan valiosa información sobre el mecanismo de liberación del anión y sobre la heterogeneidad del sistema.

Se darán ejemplos para los casos mencionados empleando HDL intercalados con fármacos y aniones del tipo de los fosfatos y arseniatos.

**Palabras Clave:** HDL, caracterización, aniones.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de bordes de grano de materiales metálicos policristalinos mediante la técnica LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

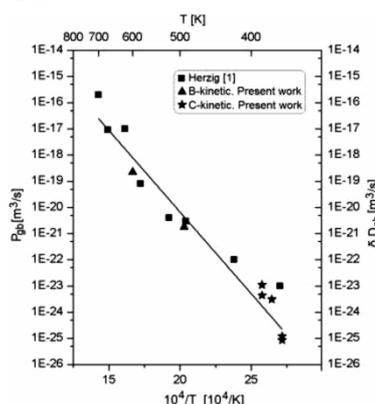
Andrés Lucia<sup>1,2,3</sup>, Manuel Iribarren<sup>1,3</sup> y Carolina Corvalán Moya<sup>1,2,4</sup>

1. División Difusión, Comisión Nacional de Energía Atómica, CAC, CNEA. Av. del Libertador 8250, (C1429BNP) Bs As, Argentina.
2. Universidad Nacional Tres de Febrero, CCP. B1674AHF, Caseros - Buenos Aires, Argentina. 3. Instituto Sábató, Centro Atómico Constituyentes, Universidad Nacional de General San Martín, Av. General Paz 1499, CP. 1650, San Martín - Buenos Aires, Argentina.
4. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CP. B1900AYB - Buenos Aires. Argentina. [alucia@cnea.gov.ar](mailto:alucia@cnea.gov.ar)

La caracterización de la movilidad y termodinámica de bordes de grano (BG) en materiales metálicos policristalinos resulta una tarea compleja debido a su tamaño ( $5 \times 10^{-10} \text{m}$  [1]) y a su desorden u “orden parcial”. Asimismo, la importancia de su comprensión es fundamental para una serie de procesos de interés tecnológico dado que condiciona la microestructura del material en servicio y en consecuencia sus propiedades físico-químicas. Ej.: Transformaciones de fases, procesos corrosivos localizados y demás fenómenos que se facilitan debido a las particularidades del BG.

Un método indirecto de caracterización de los BG es medir la movilidad de materia en distintas cinéticas, esto permite hacer inferencias de la movilidad exclusiva dentro del BG como así también algunas de sus propiedades termodinámicas. En este trabajo se midió la difusión de Fe por BG en una matriz policristalina de Zr, en cinéticas B y C [2] realizadas con la técnica LIBS [3] en un rango de temperaturas de interés tecnológico ( $100\text{-}427^\circ\text{C}$ ). Se analizan y discuten los resultados encontrados, se presentan valores de movilidad exclusivas por BG, volumen y el concepto de *complexions* [4] como zonas de equilibrio termodinámico local entre interfaces.

Se expondrá una breve introducción a la difusión por BG y sus cinéticas, la descripción de los experimentos realizados y de los posibles artefactos de la técnica y/o método, los perfiles difusivos obtenidos y la propuesta del gráfico de Arrhenius asociado (Fig. 1). Asimismo, se discutirá la caracterización de los BG realizada, tomando en cuenta tanto los parámetros de movilidad obtenidos como así también los posibles efectos de la termodinámica de los BG.



**Figura 1.** Gráfico de Arrhenius para  $P_{bg}$  (coeficiente de difusión aparente por BG) y  $\delta D_{bg}$  (ancho y coeficiente de difusión por BG respectivamente).

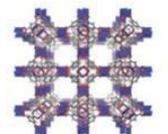
**Palabras Clave:** LIBS, Borde de grano, Difusión, Complexions

#### Referencias:

- [1] Ribbe J., Esin V.A., Divinski S. Grain boundary diffusion of 59Fe in high-purity copper. *Acta Materialia* 2019;165:431–443.
- [2] Harrison L.G. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. *Trans. Faraday Soc.* 1961;57:1191–1198.
- [3] Ararat-Ibarguen C., Pérez R.A., Iribarren M. Measurements of diffusion coefficients in solids by means of LIBS combined with direct sectioning. *Measurement* 2014;55:571–580.
- [4] Cantwell P., Tang M., Dillon S.J., Luo J., Rohrer G.S., Harmer M.P. Grain boundary complexions. *Acta Materialia* 2014;62:1–48.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Simulaciones de técnicas de caracterización para el estudio de materiales empleados para baterías y catalizadores

Gustavo D. Belletti y Paola Quaino

Instituto de Química Aplicada del Litoral, IQAL (CONICET-UNL), Santa Fe, Argentina. [gbelletti@fiq.unl.edu.ar](mailto:gbelletti@fiq.unl.edu.ar)

Con el empleo de métodos de cálculo computacionales es posible predecir todo tipo de propiedades de los sistemas químicos, describir estructuras cristalinas a nivel atómico y a su vez ofrecer información útil para racionalizar o interpretar tendencias y relaciones de estructura-actividad. Su aplicación ha logrado que numerosas investigaciones experimentales tengan el respaldo matemático o modelado del sistema, explicándolos así de una forma más precisa.

La combinación de técnicas computacionales y técnicas experimentales de caracterización ha sido esencial en esta tarea. Y es así que el estudio de los sistemas de interés se puede lograr más fácil y eficientemente mediante el cálculo teórico de los difractogramas de rayos X, así como también de espectros vibracionales teóricos IR y Raman.

En el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), los difractogramas y espectros vibracionales teóricos obtenidos proporcionan datos que pueden utilizarse para identificar / cuantificar diferentes polimorfos o constituyentes en diferentes materiales, así como también investigar posibles transiciones de fase u otro tipo de cambios estructurales. Por ejemplo, en catalizadores de óxido de tungsteno soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  han permitido proporcionar nuevos conocimientos sobre su estructura y explicar la existencia de un pico Raman único que se observa en los resultados experimentales de estos sistemas (Figura 1) [1].

El empleo de estas herramientas computacionales también hace posible la comprensión de la reactividad sobre superficies, y hasta permite realizar un seguimiento de una reacción específica si se estudia en conjunción por ejemplo con las variantes de IR in-situ, donde los espectros obtenidos contienen información de las especies reactivas, intermediarios y productos de la reacción.

Es así que, en el presente trabajo, se muestra la potencialidad de estas herramientas mediante ejemplos obtenidos por nuestro grupo de trabajo. Allí se evidencia su empleo, e implementación cuando corresponda, para la caracterización estructural de materiales utilizados en catalizadores, celdas de combustible y baterías. Adicionalmente, se presentarán ejemplos donde se aprecia su utilidad para la comprensión de la reactividad en superficies de catalizadores.

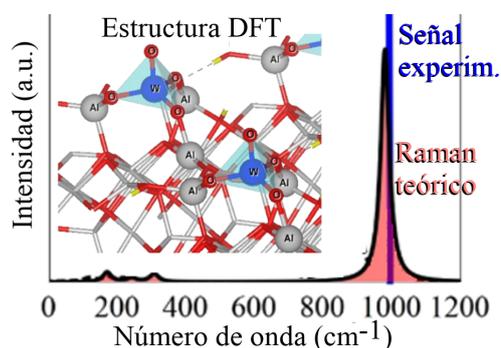


Figura 1. Estructura de sistema  $\text{WO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenida por DFT y Raman simulado.

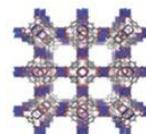
**Palabras Clave:** Modelado computacional, DFT, IR, Raman, DRX

#### Referencias:

[1] D. Kiani, G. Belletti, P. Quaino, F. Tielens, and J. Baltrusaitis, *J. Phys. Chem. C* 122, 24190 (2018).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de nuevos complejos de Anfotericina B con polielectrolitos biocompatibles para el tratamiento de la Leishmaniasis

Franco E. Ambrosioni<sup>1</sup>, María F. García Bustos<sup>2</sup>, Álvaro F. Jimenez-Kairuz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidad de Investigación y Desarrollo en Tecnología Farmacéutica (UNITEFA), CONICET y Departamento de Ciencias Farmacéuticas, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, X5000HUA, Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Patología Experimental (IPE), CONICET y Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad Nacional de Salta, Av. Bolívar 5150, (C.P. 4400), Salta, Argentina. E-mail: francoambrosioni@unc.edu.ar

La condensación iónica entre polielectrolitos y fármacos (PE-F) de cargas opuestas ofrece numerosas ventajas como sistemas farmacoterapéuticos, tales como, capacidad de actuar como un reservorio y de esta forma lograr una liberación modificada (pH/fuerza iónica dependiente), aumento de la compatibilidad acuosa de fármacos poco solubles y aumento de la estabilidad química y frente al ataque enzimático, como así también del tiempo de contacto sobre la superficie de absorción (bioadhesión), lo que en general se traduce finalmente en una mayor biodisponibilidad y seguridad del sistema. Además, la versatilidad posológica y flexibilidad de formulación ofrecen interesantes alternativas que amplían su campo de aplicación para diferentes vías de administración. El presente trabajo se focaliza en la caracterización fisicoquímica y evaluación de nuevos complejos entre Anfotericina B (AFB) y dos polielectrolitos naturales biocompatibles y bioadhesivos, uno aniónico ácido hialurónico (HA) y otro catiónico Chitosan (CHI) ampliamente utilizados y reconocidos como seguros para su uso en medicina humana y veterinaria. Se seleccionó AFB, como fármaco modelo, debido a que es una molécula anfótera de interés en el tratamiento de la Leishmaniasis, una enfermedad parasitaria endémica en nuestro país, considerada una enfermedad desatendida ya que actualmente no cuenta con un tratamiento seguro y costo-efectivo. Los estados de agregación de AFB, parámetro complejo que condiciona tanto la actividad farmacocinética como la toxicidad de AFB, fueron estudiados mediante los espectros de absorción UV-Vis, picos máximos de absorbancia relativa y sus correspondientes coeficientes de extinción molar ( $\epsilon$ ) y en diversas condiciones ([AFB], temperatura, solvente). La obtención de HA fue a partir de la neutralización de Hialuronato de Sodio en columnas de intercambio iónico. Sobre una dispersión acuosa de los PE y bajo agitación mecánica, se incorporó diferentes proporciones de AFB disuelta en DMSO para generar los complejos (HA-AFB<sub>x</sub>) y (CHI-AFB<sub>x</sub>). El subíndice "x" se corresponde con el % de grupos ionizables del PE neutralizados con AFB (25 y 50%). Para obtener el material sólido, las muestras fueron dializadas para eliminar el exceso de DMSO y congeladas y liofilizadas. La caracterización tanto de AFB, complejos PE-AFB como mezclas físicas fue realizada en dispersión como del estado sólido, mediante determinaciones ácido-base (pH y PDB), espectroscopia FTIR y UV-Vis, difracción de rayos X de polvos, microscopía óptica, análisis térmico (TGA, DSC). Se evaluó la compatibilidad de AB en presencia de HA y CHI, Además, se realizó una evaluación preliminar y comparativa de la actividad *in-vitro* de los complejos compuestos sobre Promastigotes de *Leishmania Amazonensis* en cultivos celulares.

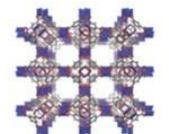
La caracterización de AFB corroboró su grado de pureza y forma cristalina. Se observó el predominio de la forma monomérica en DMSO y agregada en agua. Los equivalentes de grupos ionizables fueron 2,35 y 1,3 mmol/g para HA y CHI, respectivamente. Los materiales en estado sólido, muestran evidencias de interacción iónica entre AFB y los PE (FTIR), se caracterizan por presentar un estado amorfo, con un contenido de agua  $\leq 10\%$ , térmicamente estables y aparente interacción completa de AFB con los PE (sin AFB libre). Además, se observó un aumento de compatibilidad acuosa de AFB por la formación de complejos (PE-AFB<sub>x</sub>). La actividad *in vitro* de AFB formando complejos fue similar a la del fármaco puro en idénticas condiciones.

Los estudios preliminares de nuevos complejos de AFB con HA y CHI han mostrado propiedades fisicoquímicas mejoradas respecto a AFB pura y óptima actividad antiparasitaria *in vitro*, lo que constituye una interesante alternativa para el desarrollo de sistemas farmacoterapéuticos más eficaces y seguros para el tratamiento de la Leishmaniasis cutánea.

**Palabras Clave:** Leishmaniasis, Anfotericina B, Ácido Hialurónico, Chitosan, complejos polielectrolito-fármacos.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Polimorfismo en fármacos: aplicación de ssNMR en el estudio de Clorhidrato de Oxitetraciclina

Guadalupe G. Minambres<sup>1</sup>, María S. Bueno<sup>3</sup>, Ana K. Chattah<sup>1,2</sup>, Marcela R. Longhi<sup>3</sup>, Claudia Garnero<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba, <sup>2</sup>IFEG (CONICET), <sup>3</sup>Departamento de Ciencias Farmacéuticas, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba y Unidad de Investigación y Desarrollo en Tecnología Farmacéutica (UNITEFA) CONICET-UNC. Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina. \*[cgarnero@unc.edu.ar](mailto:cgarnero@unc.edu.ar)

El clorhidrato de oxitetraciclina (OxiCl, Fig. 1) es un antibiótico de amplio espectro, de la familia de las tetraciclinas, usualmente prescripto como agente bacteriostático para el tratamiento de infecciones oculares y cutáneas menores. Sin embargo, OxiCl presenta una absorción errática luego de la administración por vía oral pudiendo atribuirse la misma a la presencia de polimorfismo, que afecta de manera negativa la solubilidad de este fármaco. En este contexto, el objetivo del presente trabajo es demostrar la utilidad de los experimentos de resonancia magnética nuclear en estado sólido (ssNMR) para la caracterización exhaustiva y la diferenciación de los polimorfos de OxiCl, como complemento de otras técnicas de caracterización de sólidos.

En una primera instancia, se obtuvieron las distintas formas sólidas de OxiCl mediante cristalización por evaporación lenta de una solución saturada de la forma comercial (OxiCl-I) [1]. OxiCl-II fue obtenida en alcohol isopropílico, OxiCl-III y OxiCl-IV fueron producidas desde una solución de etanol y metanol a 8°C, respectivamente. Para la caracterización de las muestras sólidas se emplearon una combinación de técnicas avanzadas de ssNMR.

Mediante experimentos de alta resolución de <sup>15</sup>N CPMAS se observó la protonación de ambos <sup>15</sup>N en la molécula (Fig. 1), lo que permite confirmar que todos los polimorfos se hayan como clorhidros de oxitetraciclina. Los espectros de alta resolución de <sup>13</sup>C (técnica CPMAS) junto con espectros de edición de <sup>13</sup>C (técnica NQS), proporcionaron las señales propias de cada polimorfo permitiendo la identificación de cada sólido. El estudio de tiempos de relajación spin red (<sup>1</sup>H-T<sub>1</sub>) para OxiCl I, II y III evidenció dos procesos de relajación con prevalencia de uno de ellos, estableciendo diferencias entre las formas sólidas. Por otro lado, los espectros 2D de correlación entre <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C (técnica HETCOR) permitieron asignar las señales de protones, observar ciertas interacciones intramoleculares y distinguir el efecto del solvente para las formas OxiCl-II y OxiCl-III en comparación con la OxiCl-I. Finalmente, se determinó que la forma OxiCl-IV es metaestable ya que con el tiempo se transforma en la forma OxiCl-III.

Por consiguiente, éste estudio, junto con las otras técnicas, proporcionó información estructural para la caracterización exhaustiva de polimorfos de OxiCl en estado sólido[2]. Las formas sólidas de OxiCl constituyen candidatos prometedores para fomentar estudios para el reposicionamiento de fármacos antiguos y conocidos destinados al desarrollo de estrategias que permitan implementar nuevas alternativas farmacoterapéuticas.

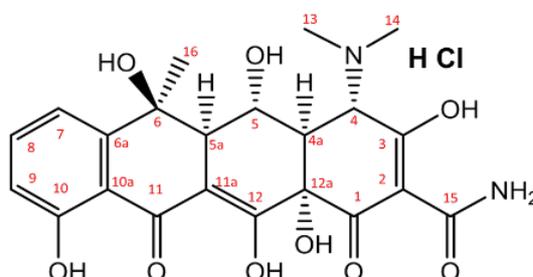


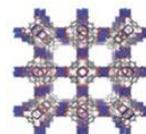
Figura 1. Estructura química de la OxiCl.

**Palabras Clave:** clorhidrato de oxitetraciclina, polimorfo, ssNMR, caracterización.

**Referencias:** [1] R. Toro, *et al.*, *Zeitschrift fur Krist. Suppl.*, vol. 2, no. 26, pp. 563–568, 2007. [2] M. S. Bueno, *et al.*, *Int. J. Pharm.*, vol. 585, no. June, p. 119496, 2020.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización y análisis de las formas cristalinas de albendazol y su interconversión. Aplicación farmacéutica

Aldana B. Moroni<sup>1</sup>, Emilia B. Halac<sup>2</sup>, Teodoro S. Kaufman<sup>1</sup>, Daniel R. Vega<sup>2</sup>, Natalia L. Calvo<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Química Orgánica, Instituto de Química Rosario (IQUR, CONICET-UNR), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. Suipacha 531, S2002LRK Rosario, Argentina. [moroni@iquir-conicet.gov.ar](mailto:moroni@iquir-conicet.gov.ar)

<sup>2</sup> Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, 1650 San Martín, Pcia. de Buenos Aires Argentina.

Desmotropía es un fenómeno en el cual las formas tautoméricas de un mismo compuesto pueden aislarse al estado sólido.<sup>1</sup> Los desmótopos presentan propiedades físicas y químicas diferentes que inciden de forma directa en la biodisponibilidad y solubilidad de sus respectivas formulaciones farmacéuticas.

Albendazol (ABZ) es un antihelmíntico que presenta dos desmótopos conocidos como forma I (ABZ I) y forma II (ABZ II), siendo el primero el que posee la mejor solubilidad en agua, HCl 0,1 N y alcoholes. Es por esto que la forma I de ABZ es la que se encuentra con más frecuencia en productos comerciales.<sup>2</sup>

Los objetivos del trabajo son caracterizar las formas sólidas de ABZ y desarrollar un método de Espectroscopía en el Infrarrojo Medio con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) acoplado a Resolución Multivariadas de Curvas mediante Mínimos Cuadráticos Alternantes (MCR-ALS) para monitorear la transformación térmica de la forma II de ABZ.

Las diferentes formas cristalinas de ABZ fueron preparadas siguiendo la literatura<sup>2</sup> y caracterizadas mediante un conjunto de metodologías *ad hoc* (Raman, NIR, difracción de rayos X de polvo, ssNMR, TGA y DSC). Los espectros IR fueron tomados en un espectrofotómetro Shimadzu Prestige 21 acoplado a un accesorio ATR (GladiATR, Pike Technology), con control de temperatura. El análisis de datos fue realizado utilizando rutinas de MCR-ALS escritas para Matlab.<sup>4</sup>

ABZ II, fue sometida a un proceso de calentamiento con un rango de temperaturas de 30-183°C, adquiriéndose 29 espectros, que fueron dispuestos de manera matricial (Temperatura vs. Número de onda) y sometidos a PCA para determinar el número de especies involucradas en el proceso. Mediante MCR-ALS se obtuvieron el perfil de concentración y los espectros IR de las especies puras durante el proceso. Los espectros fueron utilizados para establecer la identidad de las especies involucradas. La interconversión de fase y la temperatura de transición fueron determinadas usando los perfiles de concentración revelados por MCR-ALS.

ABZ II presentó una única transición a ABZ I, alrededor de 148,9 °C la cual se determinó sobre la base de los perfiles de concentración-tiempo de las especies. La transformación completa se registró a 180 °C, en concordancia con los resultados del análisis por DSC (178 °C).

Mediante el ejemplo de ABZ, se puede concluir que la asociación FTIR-ATR/MCR-ALS es una estrategia promisoría y útil para el monitoreo de las transformaciones de fases cristalinas al estado sólido.

**Palabras Clave:** Desmotropismo, Albendazol, Quimiometría, Estado sólido, Espectroscopía MIR.

#### Referencias y agradecimientos:<sup>4</sup>

1 Chattah A. K., Zhang R., Mroue K. H., Pfund L. Y., Longhi M. R., Ramamoorthy A., et al. (2015) *Mol Pharm.* 12:731-741.

2 Pranzo M. B., Cruickshank D., Coruzzi M., Caira M. R., Bettini R. (2010), *J Pharm Sci.* 99: 3731-3742.

3 de Juan A., Tauler R. (2006) *Crit. Rev. Anal. Chem.* 36: 163-176.

4 ABM agradece a CONICET por su Beca Doctoral.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Aplicación del XPS en la industria petrolera: caracterización de materia orgánica generadora de hidrocarburos

Jorge Andrés Donadelli, Georgina Erra y Antonela Canneva

YPF-Tecnología S.A. (YPF-CONICET), Berisso, Argentina. [jorge.a.donadelli@ypftecnologia.com](mailto:jorge.a.donadelli@ypftecnologia.com)

La explotación de hidrocarburos presentes en yacimientos no convencionales (NOC) permite aumentar la producción argentina de gas y petróleo, por lo que resulta un área de desarrollo estratégica para el país. Dentro de los reservorios no convencionales, los más importantes en Argentina resultan ser aquellos conocidos como rocas tipo “*shale*”. Este tipo de yacimientos presenta grandes desafíos en lo que respecta a la producción de hidrocarburos, con lo cual es necesaria una caracterización exhaustiva de los mismos. El querógeno es una mezcla compleja de compuestos orgánicos de alto peso molecular presente en las rocas generadoras de los sistemas petroleros, cuya composición química se encuentra relacionada con el tipo y cantidad de hidrocarburos explotables. El tipo de materia orgánica original, el ambiente de deposición, la presión y calor al que fuera sometido el material biológico, sumado al tiempo de enterramiento, son los factores que determinan el tipo de hidrocarburo formado. El parámetro que refleja el grado de transformación como consecuencia de la máxima temperatura a la que fuera expuesta la materia orgánica durante el soterramiento se denomina “madurez térmica”.

En esta contribución se presentan los resultados obtenidos de los estudios de caracterización de querógenos provenientes de yacimientos hidrocarburíferos argentinos tipo *shale* mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). El análisis estuvo enfocado en la especiación química de los elementos nitrógeno y azufre, con vistas a brindar información de interés para las actividades de producción de petróleo y gas. La determinación de las especies químicas presentes en los querógenos permite la realización de modelos geoquímicos capaces de predecir el comportamiento de las cuencas y, por ende, optimizar la explotación de hidrocarburos.

Se analizaron un total de 15 muestras de querógeno correspondientes a formaciones de distintos orígenes y grado de madurez térmica provenientes de las cuencas Neuquina (Fm. Vaca Muerta y Fm. Los Molles) y Cuyana (Fm. Casa de Piedra). Las mismas se aislaron de la matriz inorgánica de la roca mediante tratamiento con HCl/HF y se determinó su madurez mediante medidas de reflectancia de bitumen o vitrinita. A continuación se midieron sus espectros XPS N1s y S2p.

El contenido de N en los querógenos estudiados presentó alta variabilidad en sus valores, los cuales oscilaron entre 1,0-4,0%, siendo esta variabilidad bastante menor en aquellas muestras de origen marino (1,0-1,4%) respecto de las que poseían mayor aporte continental (1,8-2,5%) o de origen lacustre (2,5-4,0%). El contenido de S en los querógenos fue de 0,1-0,2% para las muestras de origen lacustre; de 0,6-1,1% para las muestras de origen marino y de entre 0,7-3,1% para las muestras que poseían aporte continental.

Pese a la baja abundancia de ambos elementos se logró medir espectros de buena resolución, y realizar deconvoluciones en las señales que permitieron diferenciar distintas especies presentes. En ambos casos se encontró una relación entre el grado de madurez y la incorporación de estos heteroátomos en estructuras aromáticas. Tanto la cantidad de estos elementos como la distribución de las especies son similares a las reportadas para rocas madres de otras regiones [1] [2]. Se encontraron algunas diferencias que serán oportunamente discutidas. Cabe destacar, que los resultados obtenidos y aquí presentados no tienen precedentes en cuencas hidrocarburíferas argentinas.

**Palabras Clave:** Querógeno, XPS, shale, hidrocarburos, geoquímica orgánica.

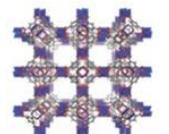
#### Referencias y agradecimientos:

[1] Simos R. Kelemen (2007). Direct Characterization of Kerogen by X-ray and Solid-State <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Methods. *Energy and Fuels*, 1548-1561.

[2] Qing Wang (2017). Characterization of organic nitrogen and sulfur in the oil shale kerogens. *Fuel Processing Technology*, 170-177.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización in situ de baterías de ión litio mediante absorción de rayos X

Khalil Jori<sup>1</sup>, Jorge E. Thomas<sup>1</sup>, Lisandro J. Giovanetti<sup>1</sup>, M.A. Sanservino<sup>1</sup>, G. Azevedo<sup>2</sup>, F.G. Requejo<sup>1</sup> y A. Visintin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, (UNLP), CCT La Plata-CONICET, CC16, Suc. 4, 1900, La Plata, Argentina. <sup>2</sup>Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Campinas, SP, Brazil. E-mail: khaliljori10@gmail.com

Las baterías de ión litio son las más utilizadas para almacenamiento energía en vehículos eléctricos y electrónica debido a su alta densidad de almacenamiento. A pesar de esto, el aumento de las demandas energéticas y de eficiencia hacen que algunas características de estas baterías deban ser mejoradas por ejemplo la densidad de carga, su performance electroquímica, ciclo de vida y condiciones de seguridad. Con el fin de mejorar las características de este tipo de baterías, es indispensable tener una clara comprensión de los procesos fisicoquímicos asociados a la intercalación del Li en los distintos materiales. Estos procesos son difíciles de determinar en forma directa y completa solo con mediciones electroquímicas. Además la reactividad del litio hace imposible la realización experimentos electroquímicos en celdas abiertas combinados con otras técnicas físicas o químicas. Por estas razones, desarrollamos una celda que permite el uso de una batería de ion capaz de trabajar en experimentos típicos de corriente / potencial y al mismo tiempo (in operando) permite la realización de experimentos de absorción de rayos X (ver figura 1).

En este trabajo se presenta la caracterización de baterías de ión litio, basadas en óxidos mixtos de Mn y Ni dopados con Ti, mediante técnicas electroquímicas y absorción de rayos X (XAS). Esta combinación de técnicas brinda información química (estado de oxidación) y estructural de los materiales utilizados como cátodos durante el proceso de intercalado del ion Li. Se muestran medidas ex situ en el borde K del Ti realizadas en el equipo de absorción de rayos X del laboratorio del grupo (INIFTA) y medidas XANES en los bordes K del Ni y el Mn in operando realizadas en el laboratorio de luz nacional de luz sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil.

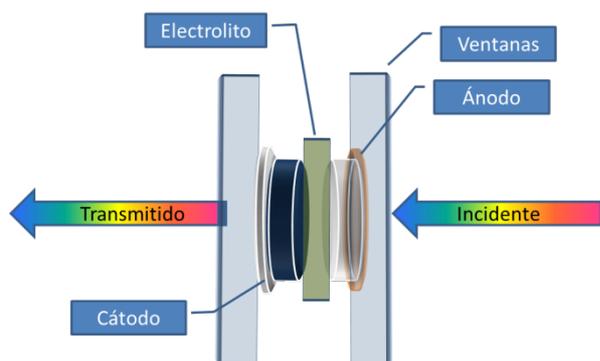


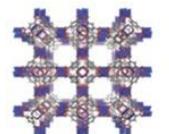
Figura 1. Esquema de la celda de litio utilizada para realizar la caracterización.

**Palabras Clave:** Absorción de rayos X, baterías de litio, caracterización in situ/operando

**Agradecimientos:** Este trabajo fue financiado parcialmente por CONICET, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Universidad Nacional de La Plata y Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (DXAS proposal 20170908).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Estudio de la distribución 3D de nanopartículas de hierro cerovalente inmovilizadas en esferas de poliacrilonitrilo y de la distribución de contaminantes luego de su uso en remediación ambiental

V. Nahuel Montesinos<sup>1,2</sup>, Chris Jones<sup>3</sup>, Tom B. Scott<sup>3</sup> y Natalia Quici<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>DQRA, CNEA-CONICET, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina. <sup>2</sup>Centro de Tecnologías Químicas, FRBA-UTN, Medrano 951, 1179, CABA, Argentina. <sup>3</sup>Interface Analysis Centre, School of Physics, University of Bristol, Tyndall Avenue, Bristol BS8 1TL, United Kingdom. nquici@cnea.gov.ar

El uso de nanopartículas de hierro cerovalente (FeNPs) ha resultado ser muy efectivo para remover iones metálicos presentes en sistemas acuosos, tal como es el caso del Cr(VI)<sup>1</sup>. Sin embargo, el uso de FeNPs en suspensión requiere de *post*-tratamientos de separación del material que resultan costos y complicados operacionalmente. La inmovilización de las FeNPs en matrices poliméricas porosas ofrece una solución eficiente ya que dispersa las FeNPs y permite producir materiales con potencial uso en sistemas de flujo continuo. En este trabajo, se mostrará el análisis de la estructura y composición de nanocompuestos formados por FeNPs inmovilizadas en poliacrilonitrilo (PAN)<sup>2</sup> empleadas con éxito en la remoción de Cr(VI). Se presentarán resultados de distribución 3D de las FeNPs en la estructura porosa, la forma y dimensiones de las FeNPs y la distribución de Cr en el nanocompuesto luego del uso del mismo en la remoción de Cr(VI) de una solución acuosa.

#### Síntesis de los NCs.

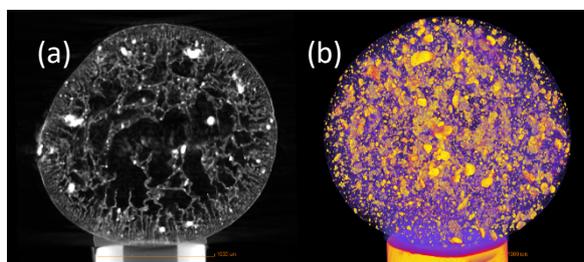
Los NCs fueron sintetizados por goteo de una suspensión formada por FeNPs, PAN y dimetilsulfóxido en una solución 0,01 M de NaOH. Las esferas obtenidas fueron secadas a 50 °C por una noche y luego tratadas térmicamente por 3 h a 230 °C para mejorar su resistencia mecánica. Se produjeron NCs con 17% de Fe m/m posteriormente calcinados a 230 °C.

#### Caracterización

Los NCs fueron caracterizados antes y después de su uso para remoción de Cr(VI) empleando tomografía de rayos X (XRT) y SEM-EDX.

#### Resultados

De acuerdo con el análisis por XRT se confirmó la formación de poros distribuidos radialmente con canales de diámetro decreciente desde el centro del nanocompuesto hacia la superficie observado previamente por porosimetría SEM-EDS. Se observó una distribución homogénea de las FeNPs en la esfera y la formación de agregados micrométricos de las mismas. El análisis realizado por SEM-EDX permitió observar la incorporación del Cr en la estructura de los NCs, particularmente en las zonas donde se encuentran las FeNPs. La combinación del uso de XRT y SEM-EDX confirman la accesibilidad de las FeNPs distribuidas en todos los sitios del NCs y la preservación de su reactividad luego de la inmovilización. La figura 1 muestra los resultados obtenidos por XRT indicando la distribución de poros en corte transversal (a) y la distribución de agregados (b).



**Palabras Clave:** FeNPs, PAN, XRT, SEM-EDX.

#### Referencias

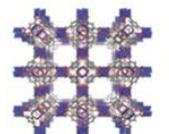
S. J. Tesh and T. B. Scott, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 6056–6068.

<sup>1</sup>V. N. Montesinos, N. Quici, E. B. Halac, A. G. Leyva, G. Custo, S. Bengio, G. Zampieri, M. I. Litter, *Chem. Eng. J.*, 2014, **244**, 569–575.

<sup>2</sup>S. J. Tesh and T. B. Scott, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 6056–6068.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

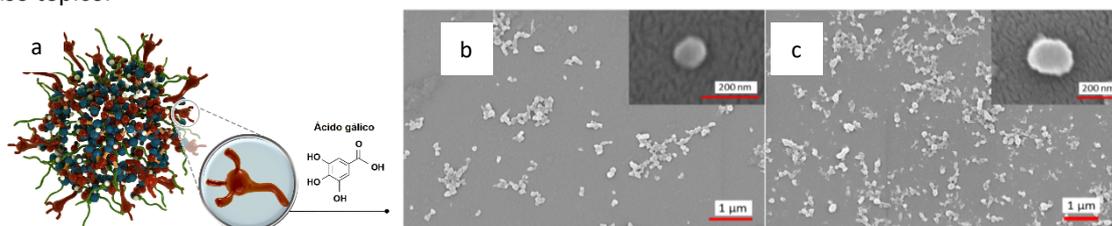


### Caracterización de micelas de caseína como sistemas portadores de sulfadiazina de plata para liberación controlada

Bonafé Allende, J. C.<sup>1\*</sup>; Ambrosioni, F.<sup>2</sup>; Picchio, M.<sup>1,3</sup>; Minari, R. J.<sup>4</sup>; Jimenez-Kairuz, A.<sup>2</sup>; Alvarez Igarzabal, C.I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas (UNC), IPQA-CONICET, Córdoba, Argentina. <sup>2</sup>Departamento de Ciencias Farmacéuticas, Facultad de Ciencias Químicas (UNC), UNITEFA-CONICET, Córdoba, Argentina. <sup>3</sup>Facultad Regional Villa María (Universidad Tecnológica Nacional), Av. Universidad 450 – 5900 Villa María, Argentina. <sup>4</sup>Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria (INTEC), CONICET, Santa Fe, Argentina. \*e-mail: [juancruz.allende@gmail.com](mailto:juancruz.allende@gmail.com)

El desarrollo de nanotransportadores o *nanocarriers* cargados con fármacos hidrofóbicos es una estrategia muy eficiente para superar sus limitaciones de solubilidad acuosa, estabilidad, biodistribución en el organismo, permeabilidad de membranas (ej.: piel) y direccionamiento hacia el órgano diana. En este trabajo, se desarrollaron nanotransportadores formados a partir de caseína, una proteína de origen lácteo, que en presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  en medio acuoso se auto-ensamblan formando micelas con diámetros entre 50 y 500 nm. Sus propiedades anfífilas permiten incorporar compuestos hidrofóbicos, como la sulfadiazina de plata (SDP), en su interior. Dicho fármaco, es un antibacteriano ampliamente utilizado en el tratamiento de heridas cutáneas para prevenir y controlar infecciones, que se caracteriza por poseer muy baja solubilidad acuosa y alta hidrofobicidad. Así, se analizaron las características estructurales de las micelas, tales como tamaño y distribución entre 50 y 200 nm, la estabilidad en medios fisiológicos simulados, la capacidad de carga del fármaco y las propiedades de liberación. Estos parámetros son importantes para definir sus potenciales aplicaciones como reservorio de SDP. Las micelas de caseína, estabilizadas por entrecruzamientos formados a partir de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida y *N*-hidroxisuccinimida, fueron preparadas por diálisis, en una solución de  $\text{CaCl}_2$ , y posteriormente funcionalizadas superficialmente con ácido gálico (Figura 1-a). La SDP fue incorporada mezclando una solución de micelas con el fármaco sólido en distintas proporciones, permitiendo su interacción bajo vigorosa agitación magnética durante 24 h. El tamaño y su distribución, morfología y carga superficial de las micelas fueron caracterizados utilizando microscopía de barrido electrónico (SEM) y dispersión dinámica de la luz (DLS). Para la cuantificación de la SDP incorporada, se utilizó una técnica que implicó su disolución con hidróxido de amonio o ácido sulfúrico, centrifugación (10000 rpm durante 5 min) y medición por espectrofotometría UV. La cantidad de SDP liberada fue determinada utilizando una curva de calibración previa. Imágenes de SEM mostraron estructuras globulares relativamente uniformes, con diámetros medios de 200 nm, que no se modifican luego de la funcionalización superficial (Figura 1-b,c). Por DLS se confirmaron los resultados en dispersión, mostrando diámetros medios de 190 y 220 nm, para las micelas sin modificar y funcionalizadas, respectivamente (IP 0,110 y 0,070). El cargado con SDP no modificó el tamaño de las micelas (188 nm, IP 0,050). Además, estos tamaños tampoco fueron afectados por el tiempo, ya que ambas estructuras resultaron estables en medio fisiológico simulado por al menos 4 meses. Se usaron distintas proporciones de fármaco (5 - 30 % m/m), sin embargo los estudios sobre el cargado de SDP no fueron concluyentes, atribuido a la baja capacidad del hidróxido de amonio para disolver y extraer el fármaco desde las micelas (según técnica de bibliografía). Sin embargo, se observó que el ácido sulfúrico presenta ventajas ya que extrae cantidades uniformes de sulfadiazina de plata desde las micelas, por lo que los estudios de cargado se llevarán a cabo utilizando dicho solvente. Los resultados preliminares muestran que las micelas de caseína generan nanoestructuras funcionalizadas y estables que incorporan SDP eficientemente y son prometedores para el diseño de sistemas farmacoterapéuticos de uso tópico.

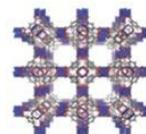


**Figura 1-** (a) Esquema de micelas funcionalizadas. Imágenes de SEM de: (b) micelas sin modificar; (c) micelas modificadas con ácido gálico.

**Palabras Clave:** nanocarriers, Sulfadiazina de plata, biopolímeros, biodegradable.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de minerales arcillosos intercalados empleando WAXS/SAXS

José Luis Marco Brown, Estefanía Bracco, Lucas Guz y Roberto Candal

Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental - IIIA, UNSAM, CONICET, 3iA, Campus Miguelete, 25 de mayo y Francia, 1650 - San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina. [jlbrown@unsam.edu.ar](mailto:jlbrown@unsam.edu.ar)

La utilización de arcillas como aditivo de materiales para la modificación de sus propiedades, liberación controlada de sustancias o como adsorbentes para la remediación de aguas contaminadas se proyecta prometedora debido al bajo costo y accesibilidad del material en nuestro país. La modificación de la estructura de las arcillas se puede traducir en un mejoramiento de sus propiedades. Arcillas expandibles como la montmorillonita tienen la capacidad de poder albergar en su intercapa agua, iones y/o moléculas orgánicas mediante un proceso de intercalado. El espaciado de la intercapa dependerá del ordenamiento, formación de complejos y/o la cantidad de sustancia intercalada.

La determinación del espaciado interlaminar de una arcilla expandible típicamente se realiza analizando por difracción de rayos X el pico  $d(001)$ . Sin embargo, debido a la configuración de los equipos convencionales de DRX resulta complicado poder trabajar a ángulos  $2\theta$  menores a  $2^\circ$ , con lo cual espaciados interlaminares mayores a 4,4 nm no pueden ser estimados usando esta técnica.

En este sentido, la utilización de WAXS/SAXS resulta una herramienta poderosa para la caracterización de este tipo de arcillas intercaladas.

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos de la caracterización por WAXS/SAXS de muestras de montmorillonita (MMT) intercalada con óxidos de hierro, cristal violeta (CV), oxitetraciclina (OTC) y octadeciltrimetilamonio (ODTMA).

El proceso de incorporación de hierro, CV, OTC y ODTMA en la intercapa de MMT se llevó a cabo mediante el contacto de la arcilla con la sustancia de interés en solución acuosa. Típicamente se suspende durante cierto tiempo, bajo agitación y temperatura controlada, cierta masa de MMT en una solución de la sustancia a intercalar de concentración conocida, seguido de un lavado del material para extraer el exceso de sustancia de interés.

El intercalado de MMT con óxidos de hierro produjo un aumento del espaciado interlaminar de la MMT de solo 0,23 nm, determinado por WAXS/SAXS [1]. Estos resultados fueron validados mediante DRX.

A partir de los resultados obtenidos del análisis por WAXS/SAXS, se determinó que la inclusión y ordenamiento de moléculas de CV en la intercapa de MMT depende de la relación MMT:CV [2]. En muestras con bajo contenido de CV, se forman monocapas de dicha molécula en la intercapa de MMT. En muestras con alto contenido de CV, dicha molécula se reordena formando bicapas paralelas a la intercapa y arreglos *parafilm-like* con un ángulo de  $48^\circ$  respecto al plano de la intercapa de MMT.

Mediante WAXS/SAXS se determinó que las moléculas de OTC entran en la intercapa de la arcilla pero no se detectó un aumento en el espaciado interlaminar con el aumento de la concentración de la solución de OTC.

El análisis de muestras de MMT conteniendo ODTMA intercalado por WAXS/SAXS condujo a resultados similares a los obtenidos al intercalar CV. El espaciado interlaminar y el ordenamiento de las moléculas de ODTMA son dependientes de la cantidad de ODTMA intercalado. Mediante WAXS/SAXS se encontraron espaciados interlaminares entre 0,47 y 4,94 nm dependiendo de la cantidad de ODTMA intercalado, concluyéndose que la molécula de ODTMA ingresa en la intercapa de MMT formando monocapas, bicapas y/o de forma angular respecto a los planos de la arcilla.

El estudio de arcillas expandibles intercaladas muchas veces requiere el análisis de las mismas mediante WAXS/SAXS, obteniéndose a través de esta técnica resultados que no podrían obtenerse mediante el análisis por DRX.

**Palabras Clave:** WAXS/SAXS, DRX, arcillas, montmorillonita.

**Agradecimientos:** LNLS, Campinas, Brazil, Proyecto D11A - SAXS1 - 16101.

**Referencias:**

[1] A. Iriel, et al., Environ. Eng. Sci., 37 (2019) 22-32 doi: 10.1089/ees.2019.0220

[2] J.L. Marco-Brown, et al., Chem. Eng. J., 333 (2018) 495-504 doi: 10.1016/j.cej.2017.09.172



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

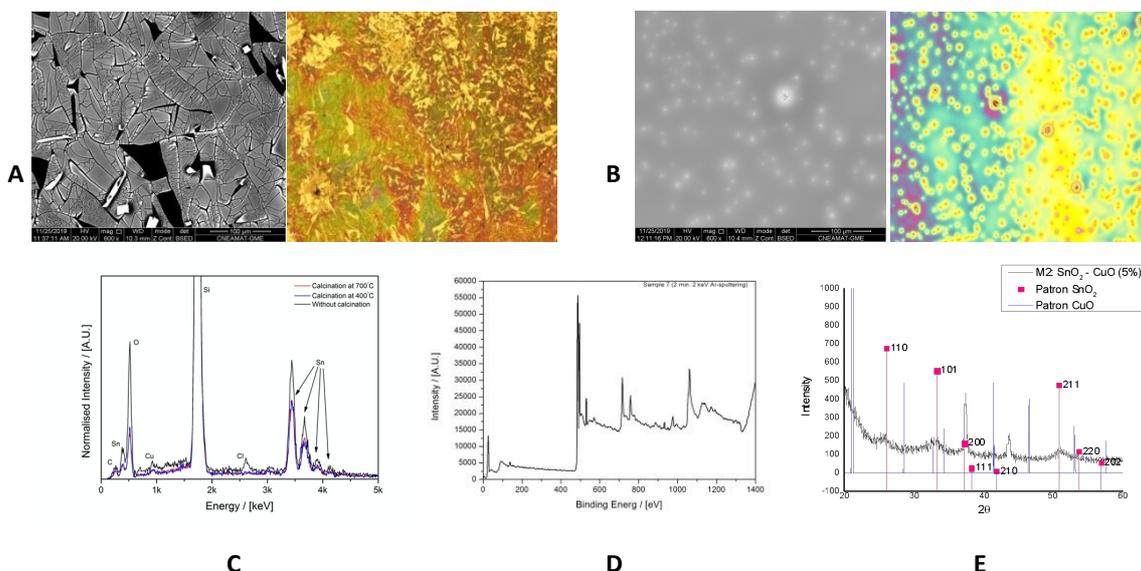


### Caracterización de un sistema multicapa de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> dopadas con CuO empleando SEM-EDS, XPS y XRD

\*M.P. Poiasina<sup>1,2</sup>, M.F. Bianchetti<sup>1</sup>, N.E. Walsöe de Reca<sup>1</sup>, #F.S. Gard<sup>3</sup>

<sup>1</sup>DEINSO-CITEDEF (UNIDEF-MINDEF-CONICET), <sup>2</sup>Instituto de tecnología Sabato (UNSAM-CNEA), <sup>3</sup>Centro Atómico Constituyentes, CNEA, \*: [mppoiasina@gmail.com](mailto:mppoiasina@gmail.com), #: [fsgard01@gmail.com](mailto:fsgard01@gmail.com)

Se aplican múltiples técnicas para el estudio de un sistema multicapas formado por películas delgadas de SnO<sub>2</sub> dopadas con CuO (5%wt.). Las muestras fueron preparadas en el laboratorio de Materiales Nanoestructurados para Sensores de Gases del DEINSO-CITEDEF-CONICET. Con estas películas se desarrollan sensores de gases de alta sensibilidad. Se usó el método de síntesis “sol-gel” y los depósitos se hicieron por “dip-coating” sobre sustratos de Si. Luego de depositar las películas sobre los sustratos, las muestras se trataron térmicamente a 400°C, 500°C, 600°C y 700°C. Las concentraciones y posibles estados de oxidación de los metales (Sn y Cu) en la superficie, se analizaron mediante espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS). Se realizó además un perfil de concentraciones en profundidad para conocer la relación de concentraciones de Sn, Cu, Si y O desde la superficie hasta la interfase entre las películas y el sustrato. Se aplicó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), combinada con espectroscopía de rayos x de energía dispersa (EDS) para comparar las composiciones químicas de las muestras que se trataron a diferentes temperaturas. Las imágenes de electrones retrodispersados y la microscopía óptica confirmaron que, al aumentar la temperatura, la morfología de la superficie pasa por una transformación desde película delgada, craquelada y no cristalina (muestra sin tratamiento térmico) a una película delgada más homogénea que presenta defectos circulares que no han sido aún identificados. El número de defectos por unidad de superficie se reduce al aumentar la temperatura, sin embargo, el aumento de la temperatura también produce un aumento en el tamaño de cristalita. Los patrones de Difracción de rayos X (XRD) proporcionan información sobre la cristalinidad de las nanopartículas. Para las muestras tratadas a 400°C, se calculó el tamaño de las nanopartículas, usando la ecuación de Scherrer y se obtuvo un tamaño promedio de (18 ± 1) nm.

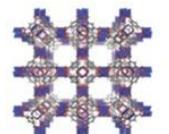


**Figura 1.** Las imágenes de retrodispersión de electrones y microscopía óptica de las muestras sin tratamiento térmico (A) y a 400°C (B). Los espectros EDS normalizados de las muestras sin tratamiento térmico, a 400 y 700°C (C). Espectro XPS de la muestra tratada a 700°C (D). El Patrón de difracción correspondiente a la muestra tratada térmicamente a 400°C (E).

**Palabras Clave:** Sol-gel, SnO<sub>2</sub>, XPS, XRD, SEM-EDS.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Síntesis y caracterización de polímeros de coordinación (MOFs) y derivados con aplicación en celdas de combustible y electrolizadores

Ana Katherine Díaz-Durán,<sup>1,2,3</sup> Guido Iadarola-Pérez,<sup>3</sup> Federico A. Viva<sup>1,2</sup> y Federico Roncaroli<sup>1,2,3</sup> \*

<sup>1</sup>Departamento de Física de la Materia Condensada, Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, Centro Atómico Constituyentes.

<sup>2</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). <sup>3</sup>Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEyN-UBA. \*email: [roncaroli@cnea.gov.ar](mailto:roncaroli@cnea.gov.ar)

Los polímeros de coordinación (Metal Organic Frameworks, MOFs), están formados por centros metálicos coordinados por ligandos (orgánicos) puente formando estructuras mono-, bi- o tridimensionales porosas y usualmente cristalinas. Se sintetizaron MOFs de Cobalto con los ligandos: 2-metilimidazolato, nicotinato, pirazincarboxilato y pirazindicarboxilato, los cuales fueron caracterizados por XRD y TGA. Se pirolizaron a 700 °C o 900 °C. Durante este tratamiento, los ligandos generaron una matriz carbonosa dopada con nitrógeno, y los iones  $\text{Co}^{2+}$  fueron reducidos a nanopartículas metálicas o incorporados como sitios  $\text{Co}_x$  al material. Finalmente mediante un tratamiento ácido (0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) se eliminaron parcialmente las partículas metálicas dejando poros nanométricos accesibles al solvente. Los nuevos materiales así preparados se caracterizaron por técnicas espectroscópicas (Raman, XPS, EDX). Las microscopías electrónicas (TEM y SEM) revelaron distintas morfologías (esponjas, varas, poliedros y esferas) dependiendo del ligando empleado, con poros de 3 – 100 nm, confirmado por porosimetría de absorción de  $\text{N}_2$ . Mediante técnicas electroquímicas se evaluó la actividad catalítica de estos materiales frente a las Reacciones de Reducción de  $\text{O}_2$  (ORR), Evolución de  $\text{O}_2$ , (OER) y Evolución de  $\text{H}_2$  (HER).

Los electrolizadores son dispositivos electroquímicos que utilizan corriente eléctrica para descomponer el agua en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ . Estos dispositivos son útiles para convertir energía proveniente de fuentes renovables e intermitentes (ej.: solar, eólica, etc). La descomposición de agua está formada por: la HER y la OER. Ambas reacciones ocurren sobre electrodos recubiertos con catalizadores (típicamente metales nobles). El  $\text{H}_2$  producto de dicha reacción puede ser almacenado y consumido posteriormente en una celda de combustible. Los catalizadores obtenidos con Co 2-metilimidazolato y pirazindicarboxilato a 700 °C (sin tratamiento ácido) produjeron una corriente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  a -0.23 V vs RHE para HER y 1.55 V vs RHE para la OER. Estos catalizadores se caracterizaron por espectroscopia Raman y SEM después de 5 hs de operación.

El catalizador de mayor actividad frente la ORR fue el derivado de Co pirazindicarboxilato (700 °C, tratamiento ácido), obteniéndose los parámetros electrocinéticos:  $E_{eq} = 0.907 \text{ V vs RHE}$  (1.0 V para Pt),  $j_o = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$ , pendiente de Tafel =  $82 \text{ mV dec}^{-1}$ , 10% rendimiento en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Los resultados de los distintos materiales pudieron interpretarse en función del contenido de nitrógeno, superficie específica y distribución de poros. Estos catalizadores presentaron alta tolerancia al metanol (0.05 M) y alta durabilidad (3000 ciclos de voltametría).

Las celdas de combustible tipo PEM (proton-exchange-membrane) funcionan a baja temperatura (50–100 °C), empleando  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , y son una alternativa al uso de combustibles fósiles. Los tres mejores catalizadores, (derivados de Co pirazindicarboxilato, 2-metilimidazol y nicotinato, 700 °C), fueron usados para construir cátodos en celdas PEM. Después de optimizar la carga y la formulación de los catalizadores, pudo alcanzarse con el catalizador derivado de Co pirazindicarboxilato, una potencia máxima de  $0.26 \text{ W cm}^{-2}$ , comparable a la del Pt 20 % que fue de  $0.34 \text{ W cm}^{-2}$ . La celda con el catalizador de Co tuvo una durabilidad de más de 500 horas, sin observarse cambios significativos en intensidad de corriente y diferencia de potencial. Ambos electrodos de la celda se caracterizaron *post mortem* (500 hs operación) por SEM, XRD, XPS y mapeo EDX.

**Palabras Clave:** Celda de Combustible, Electrolizador, Cobalto.

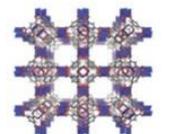
#### Referencias:

1. F. Roncaroli, E. S. Dal Molin, F. A. Viva, M. M. Bruno, E. B. Halac. *Electrochimica Acta*, 2015, 174, 66–77.
2. A. K. Díaz-Duran, F. Roncaroli, *Electrochimica Acta*, 2017, 251 638–650.
3. A. K. Díaz-Duran, G. Montiel, F. A. Viva, F. Roncaroli *Electrochimica Acta*, 2019, 299 987-998.
4. A. K. Díaz-Duran, F. A. Viva, F. Roncaroli *Electrochimica Acta* 2019, 320, 134623

**Agradecimientos:** CONEA, CONICET, ANPCYT



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización morfológica y micro estructural de hidrogeles de quitina

Gabriel I. Tovar<sup>1</sup>, Patricia Rivas-Rojas<sup>2</sup>, Federico J. Wolman<sup>3</sup> y Guillermo J. Copello<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Departamento de Química Analítica y Físicoquímica. Instituto de Química y Metabolismo del Fármaco (IQUIMEFA-UBA-CONICET), Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Escuela de Ciencia y Tecnología, Laboratorio de Cristalografía Aplicada, Argentina.

<sup>3</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Cátedra de Biotecnología. Instituto de Nanobiotecnología (NANOBIOTECH-UBA-CONICET), Buenos Aires, Argentina. [gabrieltovari@gmail.com](mailto:gabrieltovari@gmail.com)

La quitina, uno de los polímeros naturales más abundantes, es de fácil obtención, biodegradable y biocompatible. Sin embargo, su escasa solubilidad en solventes comunes ha limitado sus aplicaciones. En este trabajo, usamos una solución de metanol saturada en calcio para disolver la quitina [1]. Posteriormente, el hidrogel de quitina fue obtenido por hilado húmedo en etanol. Los hidrogeles en estado seco, húmedo y liofilizados fueron caracterizados por dispersión de rayos X de bajo y alto ángulo (SAXS/WAXS por sus siglas en inglés). Además, se hicieron análisis de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los XRD fueron analizados mediante un refinamiento de Rietveld, partiendo del patrón de difracción de la estructura cristalina ortorrómbica de la  $\alpha$ -quitina. El refinamiento arrojó parámetros de celda similares entre la quitina pristina y el hidrogel de quitina mientras que los porcentajes de cristalinidad fue menor en los hidrogeles, lo que coincide con los resultados obtenidos del análisis de WAXS, donde además pudo compararse la muestra húmeda y liofilizada, obteniendo que en las muestras liofilizadas tienen una mayor contribución amorfa que en su estado seco. La microscopía de Las fibras hiladas y liofilizadas demostró que estas presentan una estructura de poros interconectados con un tamaño de poro aproximado de 150  $\mu\text{m}$ . Los patrones SAXS se ajustaron con modelos combinados que abarcan características estructurales en las distintas escalas de tamaño [2], para las muestras liofilizadas mostraron perfiles sin evidencias de estructuras organizadas. Por otro lado, las muestras secas y húmedas mostraron pendientes menores, indicio de estructuras menos compactas, incluso presentando un hombro a bajos  $q$ , asumiendo una estructura globular, lo que implica la convivencia de estructuras fractales y estructuras ordenadas. Los análisis sugieren que el agua en el hidrogel hinchado aumentó la proporción de la región amorfa e hizo espacio para el movimiento de los segmentos de polímero. Estas técnicas permitieron analizar los distintos estados de hidratación de las muestras y evaluar los cambios que ocurren en la transición entre cada uno de ellas, además de la información estructural del polímero.

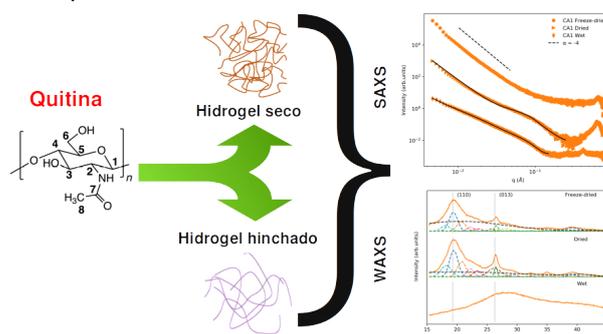


Figura 1. Diagrama del cambio estructural por hidratación en la fibra de quitina hilada.

**Palabras Clave:** Quitina, SAXS, WAXS, XRD, rietveld

#### Referencias y agradecimientos:

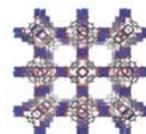
Los autores agradecen al Dr. C. Huck-Iriart, por su valiosa asistencia y discusiones en el análisis SAXS-WAXS.

[1] Tovar, G. I., de Luis, R. F., Arriortua, M. I., Wolman, F. J., & Copello, G. J. (2020). Enhanced chitin gel with magnetic nanofiller for lysozyme purification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.026>

[2] Murthy, N. S. (2018). Experimental techniques for understanding polymer crystallization. In *Crystallization in Multiphase Polymer Systems* (pp. 49-72). Elsevier. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809453-2.00003-7>



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de nanopartículas hidrofóbicas con potencial aplicación en campos de las biociencias

Martín E. Villanueva\* y Raquel V. Vico

Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC-UNC-CONICET). Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. [mwillanueva@fcq.unc.edu.ar](mailto:mwillanueva@fcq.unc.edu.ar)

En la actualidad, las nanopartículas (NPs) constituyen uno de los nanomateriales de mayor implementación en aplicaciones biomédicas. Los desafíos que las NPs imponen en materia de caracterización no sólo se supeditan a la multiplicidad arreglos estructurales que son capaces de adquirir, sino también al dinamismo de las interacciones inter-partícula, en el medio en el cual se encuentran.<sup>1,2</sup> Esto representa un punto clave en el desarrollo de plataformas bio-, precisamente debido a la influencia que los entornos biológicos poseen sobre la respuesta final de las NPs.<sup>3</sup> En este trabajo se realizó una caracterización detallada de nanopartículas de plata y nanopartículas magnéticas funcionalizadas con ácido oleico (AgNP-OA y MNP-OA respectivamente), para su posterior implementación en diferentes aplicaciones biotecnológicas.<sup>4</sup> En primer lugar, se implementaron técnicas de caracterización específicas para el estudio de las propiedades fisicoquímicas de cada una de las NPs. Por un lado, se estudiaron las propiedades del plasmón de superficie de las AgNP-OA y su estabilidad en el tiempo, haciendo uso de la técnica de UV-Visible. Por otra parte, la técnica de magnetometría (VSM) permitió determinar las propiedades magnéticas de las MNP-OA. Seguidamente se llevaron a cabo una gran variedad de metodologías para el estudio de las características estructurales de las NPs. Algunas de las técnicas utilizadas para estos fines abarcaron: microscopía de transmisión electrónica (TEM), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y difracción de rayos X de polvo (p-XRD).

La caracterización realizada, permitió establecer relaciones estructura-propiedad en base a la respuesta que estos sistemas de NPs presentan frente a las biomoléculas sobre las cuales desempeñan sus mecanismos de acción correspondientes.

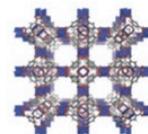
**Palabras Clave:** nanopartículas, magnetometría, biomoléculas.

#### Referencias:

- (1) Baer, D. R.; Engelhard, M. H.; Johnson, G. E.; Laskin, J.; Lai, J.; Mueller, K.; Munusamy, P.; Thevuthasan, S.; Wang, H.; Washton, N.; et al. Surface Characterization of Nanomaterials and Nanoparticles: Important Needs and Challenging Opportunities. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2013**, *31* (5), 050820.
- (2) Baer, D. R. The Chameleon Effect : Characterization Challenges Due to the Variability of Nanoparticles and Their Surfaces. *Front. Chem* **2018**, *6* (145), 1–7.
- (3) Nel, A. E.; Mädler, L.; Velegol, D.; Xia, T.; Hoek, E. M. V.; Somasundaran, P.; Klaessig, F.; Castranova, V.; Thompson, M. Understanding Biophysicochemical Interactions at the Nano-Bio Interface. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (7), 543–557.
- (4) Mahdavi, M.; Ahmad, M. Bin; Haron, J.; Namvar, F.; Nadi, B.; Zaki, M.; Rahman, A.; Amin, J. Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Molecules* **2013**, *18*, 7533–7548.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Síntesis alternativa de MOFs UiO-66 y UiO-66-NH<sub>2</sub>. Caracterización de propiedades fisicoquímicas.

Daiana A. Bravo Fuchineco<sup>1</sup>, Angélica C. Heredia<sup>1</sup>, Enrique Rodríguez-Castellón<sup>2</sup> y Mónica E. Crivello<sup>1</sup>

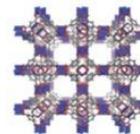
<sup>1</sup>Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)/CONICET/UTN-FRC, Córdoba, Argentina. <sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía / UMA, Málaga, España. E-mail: [dbravo@frc.utn.edu.ar](mailto:dbravo@frc.utn.edu.ar)

El estudio de los compuestos metal-orgánicos ha experimentado un rápido crecimiento debido a sus interesantes propiedades como flexibilidad en el diseño, funcionalización de poros, elevada superficie específica y síntesis menos complejas. Los MOFs están constituidos por la unión de unidades metálicas con moléculas orgánicas que actúan como ligandos, formando estructuras cristalinas tridimensionales, con una composición híbrida de naturaleza inorgánica/orgánica. El objetivo del presente trabajo fue sintetizar compuestos del tipo UiO-66 y UiO-66-NH<sub>2</sub> con circonio como precursor metálico y ácido tereftálico (BDC) y aminotereftálico (BDC-NH<sub>2</sub>) como ligandos orgánicos. Se propone el uso de solventes alternativos con condiciones más favorables desde el punto de vista económico y ambiental. La síntesis se llevó a cabo por el método solvotermal a 120 °C durante 24hs. Se utilizó dimetilformamida (DMF) como solvente y se lo reemplazó entre un 0 y 75% por acetona. Las propiedades fisicoquímicas fueron evaluadas por DRX, FTIR, SEM-EDS, MP-AES, XPS y adsorción de N<sub>2</sub>. Por DRX, se determinaron 2 picos característicos del material, a 7,4° y 8,5°, y uno a los 25° correspondiente al agente ligante, el cual presenta una mayor intensidad en los materiales con BDC-NH<sub>2</sub>. Con la reducción del contenido de DMF como solvente, existe una tendencia a una menor cristalinidad, lo que se observa en la variación de la línea de base del espectro. En FTIR, se destacan las bandas características de UiO-66-NH<sub>2</sub> a los 3456 y 3350 cm<sup>-1</sup> tensión simétrica y asimétrica del enlace N-H, y otra a los 1259 y 1384 cm<sup>-1</sup> debida a absorción del enlace C-N. Las bandas a los 1657, 1575 y 1434 cm<sup>-1</sup> asociadas con las vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica correspondientes al grupo COO<sup>-</sup> de la BDC y BDC-NH<sub>2</sub>, y una más pequeña (1494 cm<sup>-1</sup>) debida a la vibración del C=C del anillo bencénico. Las dos señales de menor frecuencia (574 y 477 cm<sup>-1</sup>) se deben a los estiramientos Zr-O en el clúster del MOF. Por SEM se muestra que los materiales solidifican como nanocristales simétricos de forma octaédrica. Los cristales obtenidos en DMF pura son más pequeños y dispersos que los obtenidos con el reemplazo por acetona, los que generan una formación de agregados o clúster. En cuanto a las diferencias del ligante, los UiO-66-NH<sub>2</sub> han presentado un mayor tamaño de partícula y una aglomeración en forma más esférica. La composición elemental se determinó por un mapeo de EDS donde se observa una distribución homogénea de Zr, O, C y N en todo el material. El contenido de Zr% p/p en el catalizador, analizado por MP-EAS, fue del 28% en UiO-66 y 21% en UiO-66-NH<sub>2</sub>, es de destacar que no se observó una diferencia marcada a media que se efectúa el reemplazo del solvente (DMF). Mediante el análisis de las isotermas BET se determinó que los materiales presentan isotermas de Tipo Ib, según IUPAC, y que por el tamaño de poro, menor a 2 nm, corresponde a materiales microporosos. El material con un 100% de DMF presentó la mayor área superficial. Esto también es apreciable en las imágenes de SEM donde las estructuras se vuelven más compactas y cerradas con el incremento de contenido de acetona. Al reemplazar la DMF, responsable de la estructura interna del poro, por una molécula más pequeña como la acetona, se observa una tendencia a la disminución del área superficial y del volumen de poro. Por otro lado, al reemplazar el agente ligante BDC por BDC-NH<sub>2</sub>, se observa una disminución del 40% del área superficial desde 680 m<sup>2</sup>/g a 400 m<sup>2</sup>/g. Este efecto puede ser asignado al impedimento estérico del grupo amino en la estructura del MOF. Por último, por XPS, se determinó el entorno químico de los elementos en los materiales. El Zr, se encuentra como óxido metálico, con picos característicos del doblete a los 182 eV (Zr 3d<sub>5/2</sub>) y 185 eV (Zr 3d<sub>3/2</sub>). El carbono de la matriz orgánica con contribuciones de energía para C-C, C-O y O=C-O, y su pico satélite a altos valores de energía de enlace. El oxígeno a bajos valores de energía de enlace (530 eV) indica un entorno inorgánico, formando óxido con el Zr, mientras que a mayores energías hace referencia a compuestos orgánicos de la estructura del ácido (BDC o BDC-NH<sub>2</sub>). Por último, el nitrógeno, con una señal a los 400 eV en unión con el carbono del ligando orgánico, esto es observable únicamente en el material con el ligando BDC-NH<sub>2</sub>.

**Palabras Clave:** Red metal-orgánica (MOF), UiO-66, UiO-66-NH<sub>2</sub>, circonio, solvotermal.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Técnicas de caracterización magneto ópticas

Alberici M.<sup>1</sup>, Domenichini P.<sup>1,2</sup>, Pasquini G.<sup>1,2</sup>, Capeluto M. G.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>IFIBA, CONICET-Universidad de Buenos Aires, Argentina. <sup>3</sup>Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CNEA-CONICET, Centro Atómico Bariloche, Río Negro, Argentina. maga@df.uba.ar

En las últimas décadas se han propuesto un gran número de dispositivos y aplicaciones en las que se emplean materiales magneto ópticos, lo que ha mantenido un interés permanente en su estudio y caracterización [1]. Estos materiales se han empleado en sensores, memorias de alta densidad de energía, dispositivos magneto-plasmónicos. Los materiales magneto-ópticos están caracterizados por poseer birrefringencia circular, que puede ser inducida por un campo magnético externo u originada en su magnetización interna [2]. Dado que los efectos magneto-ópticos están íntimamente conectados con las propiedades magnéticas fundamentales de los materiales, las técnicas ópticas permiten obtener información relevante para el estudio de la física fundamental y el desarrollo de los dispositivos. Estas técnicas se basan en el efecto Kerr magneto óptico, en el que un haz de luz polarizado sufrirá una rotación en su polarización al reflejarse en la superficie de una muestra que posee birrefringencia circular. Las mismas han demostrado tener sensibilidad suficiente para revelar pequeños cambios en la magnetización, son no-invasivas y su resolución está limitada solamente por la resolución óptica. Por su resolución espacial y temporal son particularmente útiles para estudiar fenómenos dinámicos. En este trabajo se describirán dos técnicas magnetópticas desarrollados en el Dto. de Física de la UBA: la microscopía magnetóptica por imágenes (MOI) [3] y a la magnetometría Kerr (MK) [4]. La microscopía magneto-óptica por imágenes es una de las técnicas más significativas para observar la estructura de los dominios magnéticos en materiales y dispositivos magnéticos. Además, se ha empleado para estudiar la inyección de corriente de spin en semiconductores y el flujo magnético en superconductores. En el instrumento desarrollado las imágenes son adquiridas en un régimen cuasi-estático, por lo que los tiempos de medición están limitados por los tiempos de adquisición las imágenes. La magnetometría Kerr, por otra parte, permite medir la magnetización instantánea integrada en el área de la muestra iluminada por el láser. Esto permite medir la evolución temporal de la magnetización a tiempos cortos, solamente limitados por el sistema de adquisición. La potencialidad de estas técnicas será ejemplificada mostrando mediciones en films delgados, en los que se emplean campos alternos para inducir la magnetización. Esto es particularmente interesante, cuando se quieren desarrollar circuitos en los que la información se propaga a través del momento magnético o spin [5].

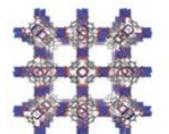
**Palabras Clave:** Magnetismo, Óptica, Films

#### Referencias

- [1] T. W. Kim et al. Perpendicular magnetic anisotropy of amorphous [CoSiB/Pt]Nthin films. *Journal of Applied Physics* 117. (2015).
- [2] P. J. Metaxas et al., Creep and Flow Regimes of Magnetic Domain-Wall Motion in Ultrathin Pt-Co-Pt Films with Perpendicular Anisotropy, *Physical Review Letters*. (2007).
- [3] D. A. Allwood al., Magneto-optical Kerr effect analysis of magnetic nanostructures, *Journal of Physics D: Applied Physics*. (2003).
- [4] S. Pathak, Polar magneto-optical Kerr effect instrument for 1-dimensional magnetic nanostructures, *J. Appl. Phys.* 115, 043906 (2014).
- [5] Domenichini P. et. al. Transient magnetic-domain-wall ac dynamics by means of magneto-optical Kerr effect microscopy. *PRB* 99- (2019).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización *In Situ* de la síntesis de nanohilos de oro mediante técnicas XAFS y SAXS

Fernando Pschunder<sup>1\*</sup>, Lisandro J. Giovanetti<sup>1</sup>, Cristián Huck-Iriart<sup>1,3</sup>, Cristina E. Hoppe<sup>2</sup>, Félix G. Requejo<sup>1</sup> y José M. Ramallo-López<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> INIFTA, UNLP-CONICET, Diagonal 113 y 64, CP 1900, La Plata, Argentina.

<sup>2</sup> INTEMA, UNMDP-CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ, Mar del Plata, Argentina.

<sup>3</sup> Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

\*E-mail: fpschunder@inifta.unlp.edu.ar

Los nanohilos de Au ultradelgados (AuNW) han atraído gran interés por sus múltiples potenciales aplicaciones debido tanto a sus propiedades morfológicas como electrónicas y de transporte. Además, se han reportado protocolos de síntesis de relativa simpleza utilizando sales de oro y surfactantes, generalmente  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y oleilamina (OA), resultando en nanohilos de varias micras de longitud y pocos nanómetros de diámetro (menos de 5 nm) [1][2].

Con el fin de tener un mayor control sobre el producto final es necesario entender en detalle las distintas etapas que transita la síntesis realizando una caracterización de las estructuras a medida que éstas se van generando. En este sentido, distintas técnicas de rayos X no destructivas que permiten el estudio *in situ* de la reacción son útiles para conocer tanto propiedades electrónicas como estructurales del sistema mientras evoluciona durante su síntesis. Así es como siguiendo el estado de oxidación y el entorno atómico del Au mediante el estudio *in situ* de la estructura fina de la absorción de rayos X (XAFS) en el borde  $L_3$  del Au, y las formas y tamaños de las nanoestructuras por medio de la dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), hemos podido identificar las distintas etapas que transita la síntesis hasta la formación de los nanohilos, como se esquematiza en la figura 1 [3].

En esta presentación se expondrá cómo a partir del análisis de los datos XAFS (tomados en la línea XAFS2 LNLS, Brasil) y SAXS (Laboratorio de dispersión de Rayos X, INIFTA, Argentina) se pueden conocer las diferentes etapas para la formación de los AuNW. En los primeros momentos de la reacción, el Au+3 conjugado con cuatro moléculas de OA se reduce para formar Au+1 en complejos lineales. Posteriormente, forman discos de ~0,5 nm de espesor y 2,6 nm de diámetro que se apilan para comenzar a formar cilindros que luego, al Au reducirse a Au0, disminuyen su diámetro a 1.6 nm, aumentan su longitud y finalmente se ordenan formando una red hexagonal con una bicapa de moléculas de OA en la superficie.

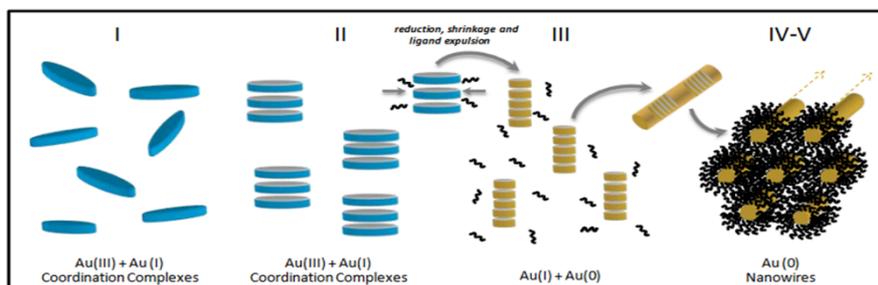


Figura 1. Etapas de crecimiento de los nanohilos de oro ultradelgados.

**Palabras clave:** Nanohilos – Au – XAFS – SAXS – In Situ – Síntesis.

#### Referencias y agradecimientos:

[1] N. Pazos-Pérez, D. Baranov, S. Irsen, M. Hilgendorff, L.M. Liz-Marzán, M. Giersig, Langmuir 24 (2008) 9855–9860.

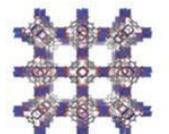
[2] H. Kura, T. Ogawa, Journal of Applied Physics 107 (2010) 074310.

[3] F. Pschunder, J. Puig, L.J. Giovanetti, C. Huck-Iriart, F.G. Requejo, D. Buceta, C.E. Hoppe, J.M. Ramallo-López, J. Phys. Chem. C 122 (2018) 29051–29061.

Este trabajo fue financiado por ANPCyT (PICT 2015-2285, PICT 2017-1220) y UNLP (Proyecto 11/X790). Se agradece también la financiación parcial del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Brazil (propuestas 20190166, 20180472, 20180363).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Combinación de las técnicas Espectroscopía de Ablación Inducida por Láser y Emisión Acústica en caracterización de materiales: Resultados preliminares.

Martín J. Iofrida<sup>1\*</sup>, Augusto G. Bonelli Toro<sup>1,3</sup>, Juan I. Carricondo<sup>1</sup>, Carlos Ararat-Ibarguen<sup>1,3,4</sup> y Martín P. Gómez<sup>1,2,5</sup>

<sup>1</sup>Gerencia de Materiales, Gerencia de Área de Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>Departamento ICES, GDTyPE, CNEA, Av. Gral. Paz 1499 (1655), San Martín, Argentina.

<sup>3</sup>Universidad Nacional de Tres de Febrero, Ingeniería de Sonido, Buenos Aires, Argentina.

<sup>4</sup>Instituto Sabato, Universidad Nacional San Martín, Buenos Aires, Argentina.

<sup>5</sup>Grupo de Emisión Acústica, FRD, UTN, San Martín 1171, Campana, Buenos Aires, Argentina.

email: martiniofrida@cnea.gob.ar

En la actualidad, industrias como la satelital y la nuclear se encuentran desarrollando materiales con mayores prestaciones para responder a elevadas exigencias de funcionamiento y durabilidad. Los materiales compuestos cumplen con muchos de los requerimientos exigidos, combinando las prestaciones de materiales metálicos y poliméricos. En particular, en la industria satelital se utilizan paneles multicapa que combinan aleaciones base aluminio con *polímeros reforzados con fibra de carbono* (CFRP por sus siglas en inglés). El control de calidad de laminados de CFRP así como la inspección de fallas son fundamentales para optimizar el proceso de fabricación y asegurar la durabilidad de los componentes satelitales [1]. A estos efectos, se utilizan *Ensayos No destructivos* (END) como el método de *Emisión Acústica* (EA) [2] para detectar defectos y monitorear fallas. En este trabajo se utilizó el pulso láser de un equipo de *Espectroscopía de Ablación Inducida por Láser* (LIBS), el cual sirve para determinar composición química del material por medio de emisión atómica y/o molecular, como fuente de EA para caracterizar la propagación de ondas elásticas en placas multilaminadas de CFRP y Al 2024 (Figura 1a). La adquisición de datos simultánea de cada medición, permitió comparar los diferentes perfiles de parámetros de emisión acústica con perfiles de composición relativa, obtenidos por LIBS, de carbono y aluminio presentes en las muestras (Figura 1b) [3,4].

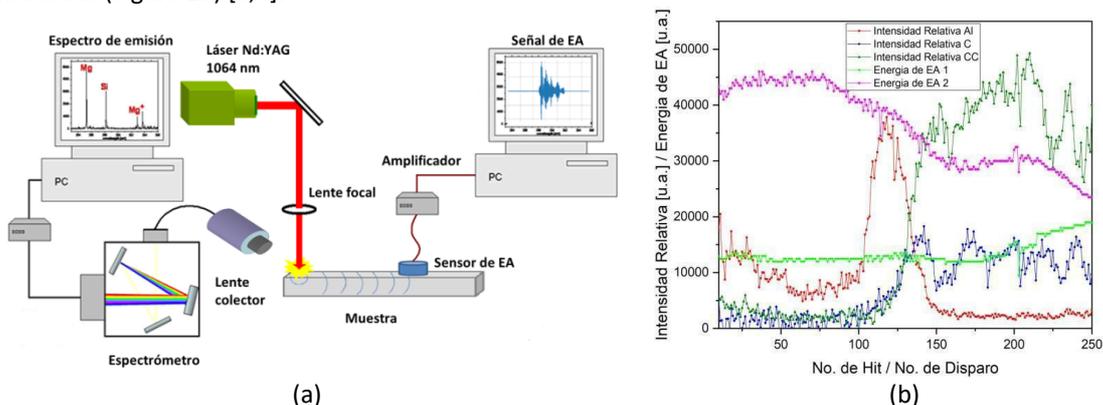


Figura 1. a) Esquema de montaje LIBS-EA; b) Perfil de C y Al en material CFRP/-Al 2024 obtenido por LIBS y perfil de Energía de onda generada por el impacto del pulso de haz láser.

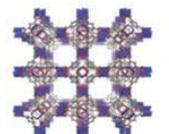
**Palabras Clave:** LIBS, Emisión Acústica, Material compuesto.

#### Referencias.

1. Y. Mizutani, K. Nagashima, M. Takemoto y K. Ono, "Fracture mechanism characterization of cross-ply carbon-fiber composites using acoustic emission analysis", *NDT&E International*, vol. 33, pp. 101-110, 2000.
2. IRAM 779:2012 / NM 302, "Ensayos no destructivos. Ensayo de emisión acústica (EA)- Terminología", 2012.
3. J. Carricondo. "Estudio de la aplicación combinada de emisión acústica y láser para la caracterización de defectos en placas de CFRP y placas metálicas", Tesis de Especialización en Ensayos No Destructivos, Instituto Sabato - UNSAM, 2019.
4. M. Iofrida. "Aplicación combinada de emisión acústica y láser pulsado para el estudio de interfases de materiales multicapa", Tesis de Especialización en Ensayos No Destructivos, Instituto Sabato - UNSAM, 2019.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

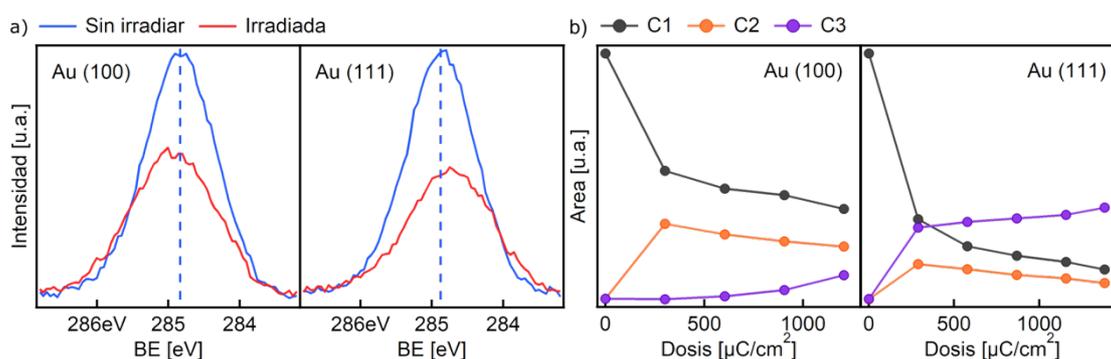


### Daño por radiación en SAMs de dodecanotiol sobre Au (100) y Au (111): Análisis de las variaciones de las especies de carbono por XPS.

Natalia D. Aagaard<sup>1</sup>, Julio C. Azcarate<sup>1</sup>, Eugenia Zelaya<sup>1</sup> y Mariano Fonticelli<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro Atómico Bariloche (CAB) - CONICET, San Carlos de Bariloche, Argentina. <sup>2</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Buenos Aires, Argentina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de la Plata (UNLP) – CONICET, Buenos Aires, Argentina. [natalia.aagaard@cab.cnea.gov.ar](mailto:natalia.aagaard@cab.cnea.gov.ar)

Las monocapas autoensambladas (SAM) son muy utilizadas en procesos litográficos, los cuales involucran exposición a radiación. Por lo tanto estudios de daño por radiación son de suma importancia para la evolución de esta técnica. En este sentido la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) permite la caracterización de las SAMs mediante la identificación de especies químicas presentes en ella, por lo que juega un rol fundamental en el análisis de los cambios que sufre la monocapa durante la irradiación. Este trabajo se centra en la evolución de las especies de carbono en SAMs de dodecanotiol sobre cristales de Au (100) y Au (111) tras la irradiación con electrones de 600 eV. Para esto se estudiaron los cambios en la energía de enlace (BE) y el ancho a media altura (FWHM) de los picos de C 1s con el aumento de la dosis de radiación. La figura 1a muestra los espectros de C 1s antes y después de la irradiación. Además de la disminución en la intensidad del espectro debido a la pérdida de material, se observa un desplazamiento en la BE del pico de C 1s: hacia menores BE en el caso de la SAM sobre Au (111) y hacia mayores BE en el caso de la SAM sobre Au (100). Además, en ambos casos el ancho a media altura del C 1s se incrementa de igual manera con el aumento de la dosis. Estos indicios apuntan al crecimiento de dos nuevas componentes, una a BE menores asociada a la formación de dobles enlaces<sup>1,2</sup> (C3) predominante sobre Au (111), y otra a BE mayores asociada a componentes vibracionales<sup>1</sup> (C2) predominantes sobre Au (100). La figura 1b muestra la variación de las distintas componentes para ambos sistemas. Los ajustes se realizaron a partir de restricciones en la posición de las componentes en incremento, y en la relación de la componente vibracional por estiramiento del enlace C-H respecto de la componente principal debida a grupos metileno (C1)<sup>1,3</sup>. El ajuste con tres componentes de la evolución del pico de C 1s se debe no sólo a razones de ajuste matemático sino también al estudio global de espectros de XPS y a un modelo de desorción propuesto. Este modelo contempla la formación de diferentes especies químicas en las caras Au (100) y Au (111).



**Figura 1.** a) Espectros de C 1s para SAMs sin irradiar e irradiadas. b) Variaciones del área de cada componente con la dosis de irradiación acumulada.

**Palabras Clave:** Irradiación. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

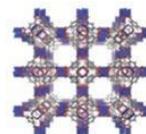
**Agradecimientos:** Los autores agradecen el financiamiento de CNEA, CONICET, y UNCuyo que permitieron realizar estos estudios.

#### Referencias:

- (1) Brigg, D. Beamson, G. High Resolution XPS of Organic Polymers. *Sci. ESCA300 Database Wiley* **1992**.
- (2) Heister, K.; Zharnikov, M.; Grunze, M.; Johansson, L. S. O.; Ulman, A. Characterization of X-Ray Induced Damage in Alkanethiolate Monolayers by High-Resolution Photoelectron Spectroscopy. *Langmuir* **2001**, *17* (1), 8–11.
- (3) Gelius, U.; Svensson, S.; Siegbahn, H.; Basilier, E.; Faxälv, Å.; Siegbahn, K. Vibrational and Lifetime Line Broadenings in ESCA. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *28* (1), 1–7.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Preparación y caracterización de catalizadores nanodispersos de Ag y CaO soportados sobre alúmina para la mitigación de acidez en bio-oils.

Maia Montaña<sup>1,2</sup>, Hernán P. Bideberri<sup>1,2</sup>, Mónica L. Casella<sup>1</sup> y Ileana D. Lick<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CONICET-CIC-UNLP), La Plata, Argentina.

<sup>2</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina. [maiamontana@gmail.com](mailto:maiamontana@gmail.com)

En este trabajo se estudia la preparación y caracterización de catalizadores nanodispersos de Ag y CaO soportados para la reacción de eliminación de acidez de bio-oils obtenido por pirólisis de biomasa. Los catalizadores metálicos se prepararon por medio de la técnica de impregnación a humedad incipiente en dos niveles de concentración de plata, al 1 y al 10% p/p, y se caracterizaron mediante diversas técnicas de caracterización (DRX, SEM-EDS, TEM, BET y TPR). Para la reacción de remoción de acidez se utilizó como molécula modelo el ácido acético (AcOOH), por ser el compuesto ácido en mayor proporción en la mezcla de bio-oil típica. La reacción se llevó a cabo en un reactor batch a alta presión (2,8 Kg/cm<sup>2</sup> y 4Kg/cm<sup>2</sup>) a una temperatura de 200°C durante 2 h y se cargaron 370 mg de catalizador y 30mL de una solución 1%p/v de AcOOH en decano. La muestra de salida de reacción se filtró para separar los productos líquidos de los sólidos. La presencia de reactivos y productos de reacción presentes en la fase líquida se analizó por medio de ensayos de cromatografía gaseosa con un equipo SHIMADZU GC-2014 provisto con un detector de ionización en llama (FID), mientras que los productos presentes en las muestras sólidas se caracterizaron mediante FTIR y DRX. Los resultados de caracterización de los catalizadores muestran por DRX la fase cristalina Ag<sup>0</sup>. El sistema CaO-Al presenta un área superficial de 145m<sup>2</sup>/g. Además, se observa por TEM que el tamaño de partícula promedio para los catalizadores 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al es de 2,9 nm y 4,1 nm respectivamente (Ver figura 1). Estos resultados evidencian la obtención de catalizadores nanodispersos. Sobre el catalizador que contiene 1% de Ag las nanopartículas se encuentran más dispersas y tienen un tamaño promedio menor que las soportadas en el catalizador de 10% de Ag. Los resultados catalíticos muestran que todos los catalizadores presentan actividad para la eliminación de AcOOH. El sistema CaO-Al presenta alrededor de 77% de eliminación de AcOOH para ambas presiones de trabajo. La fase metálica contribuye considerablemente a la actividad, alcanzándose un valor de 94,4% de eliminación de AcOOH con el catalizador 1Ag/CaO-Al y de 97,5% con el catalizador 10Ag/CaO-Al a la menor presión de trabajo. En fase líquida no se hallaron productos de reacción y mediante el análisis de la fase sólida, compuesta por el catalizador más productos, se evidenció que todos los catalizadores inicialmente aportan sitios para un proceso de adsorción superficial disociativa del ácido. Luego, el catalizador CaO-Al promueve la cetonización pirolítica incipiente generando acetato másico. En cambio, el catalizador de 1Ag/CaO-Al favorece la vía de cetonización catalítica produciendo intermediarios de reacción que a mayor temperatura podrían generar acetona dando como reacción secundaria productos de condensación aldólica. En el caso del catalizador de 10Ag/CaO-Al se produce una situación intermedia donde coexisten los procesos de cetonización pirolítica y la catalítica. La fase metálica plata promueve la actividad y en concentraciones al 1%p/p orienta la reacción hacia productos de condensación aldólica como óxido de mesetilo debido a que la fase metálica está más dispersa sobre la superficie.

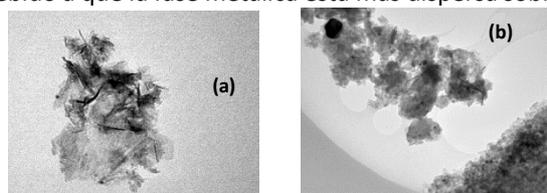


Figura 1. MICROGRAFÍAS TEM: a) 1Ag/CaO-Al, b) 10Ag/CaO-Al.

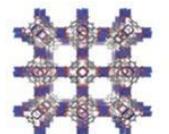
**Palabras Clave:** catalizadores nanodispersos, CaO, plata, ácido acético

#### Referencias:

- [1] A. Oasmaa, D.C. Elliott, J. Korhonen; Energy Fuels. 24 (2010) 6548–6554.
- [2] G.A.H. Mekhemer, S.A. Halawy, M.A. Mohamed, M.I. Zaki.; Journal of Catalysis 230 (2005) 109-122.
- [3] T. N. Pham, T. Sooknoi, S. P. Crossley, D. E. Resasco; ACS Catalysis 3 (2013) 2456–2473.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Análisis superficial de alúmina nanotubular impregnada con hierro mediante XPS

Georgina P. Ortenzi, Laura C. Lericci, Liliana B. Pierella y Candelaria Leal Marchena

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ – UTN – CONICET), Córdoba, Argentina. [cleal@frc.utn.edu.ar](mailto:cleal@frc.utn.edu.ar)

La alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es uno de los óxidos más estudiados dado que posee buena estabilidad térmica, área superficial específica elevada, bajo costo y facilidad de preparación con aplicaciones generalizadas como adsorbentes, catalizadores y soporte de especies activas [1, 2]. Actualmente, la síntesis y caracterización de nanopartículas de alúmina, nanocápsulas, nanocables, nanohebras, nanotubos y otros ha llamado la atención [2-3]. Estas nanoestructuras son similares en composición pero diferentes en forma; y frente a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial presenta la ventaja de selectividad de forma gracias a las diferentes posibles estructuras que pueden obtenerse. Se estudió la incorporación de diferentes porcentajes de hierro (2, 6 y 10 %p/p) sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanotubular. Los materiales resultantes se caracterizaron mediante Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), entre otras.

La síntesis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanotubular se realizó mediante un método modificado informado por Lu et al. [2]. La incorporación de hierro se realizó por impregnación húmeda empleando  $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Merck,  $\geq 99.0\%$ ) para alcanzar un contenido de hierro de 2, 6 y 10% p/p. Los materiales obtenidos se denominaron Fe2NT, Fe6NT y Fe10NT, respectivamente. Las muestras se secaron a  $110^\circ\text{C}$  durante la noche y se calcinaron a  $500^\circ\text{C}$  bajo una atmósfera oxidante durante 8h.

Se realizó un análisis de XPS de los materiales de Al 2p, O 1s y Fe 2p (Tabla 1). Los espectros se corrigieron con la señal de C 1s (284.8eV). Todos los materiales, independientemente del contenido de hierro incorporado mostraron un patrón similar. Para el análisis de hierro, se obtuvieron valores de energía entre 710.2 eV y 725 eV, correspondientes a las energías de enlace Fe 2p<sub>3/2</sub> y Fe 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente. Estos se atribuyen a la presencia de especies de  $\text{Fe}^{3+}$  en forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{FeOOH}$  [4]. Para Fe6NT, se obtuvo una señal satelital (718 eV), asignada a la presencia de cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  aislados vinculados a átomos de O en la superficie o presentes en pequeños. Con respecto a los espectros de O 1s, presentaron una señal asimétrica que puede descomponerse en dos contribuciones: i) 532,9 eV, asignada a las especies de oxígeno en forma de óxido; y ii) 527 eV, que aumenta con el contenido de hierro atribuido a las especies de oxígeno unidas al hierro [5]. En la Tabla 1 puede observarse el mayor porcentaje de área de la contribución de O 1s correspondiente a especies de oxígeno en forma de óxido. Mientras mayor la cantidad de hierro incorporado, mayor el porcentaje de área de 527 eV. Esto nos permite inferir que la mayor presencia de especies de hierro se debe a la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  de óxido en la superficie de los materiales con una contribución levemente mayor de O de las especies de hierro.

**Tabla 1.** Energía de enlace (eV) de Al 2p, O 1s and Fe 2p.

Material	Energía de enlace (eV)		
	Al 2p	O 1s (%)	Fe 2p
Fe2NT	75.4	526.6 (19.3)	712.2
		532.4 (80.7)	726.3
Fe6NT	74.5	527.0 (26.8)	710.0
		530.5 (73.2)	718.0
			724.7
Fe10NT	74.7	526.9 (34.8)	710.5
		530.5 (65.2)	725.2

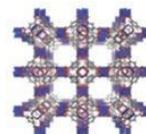
**Palabras Clave:** Alúmina nanoestructurada, hierro, XPS.

#### Referencias:

- D.F. Swearer, R.K. Leary, R. Newell, S. Yazdi, H. Robotjazi, Y. Zhang, D. Renard, P. Nordlander, P.A. Midgley, N.J. Halas, E. Ringe, ACS Nano 11 (2017) 10281-10288.  
C.L. Lu, J.G. Lv, L. Xu, X.F. Guo, W.H. Hou, Y. Hu, H. Huang, Nanotechnology 20 (2009) 215604-215613.  
Y. Rozita, R. Brydson, A.J. Scott, J. Phys. Conference Series. 241 (2010) 012096.  
J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Minnesota, USA. 1992.  
R. Sanchis, J.A. Cecilia, M.D. Soriano, M.I. Vázquez, A. Dejoz, J.M. López Nieto, E. Rodríguez Castellón, B. Solsona, Chem. Eng. J. 334 (2018) 1159–1168.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Estudio de la intercalación de $\text{AlF}_3$ en grafito mediante técnicas de caracterización de superficies (XPS y STM) y volumen (RBS)

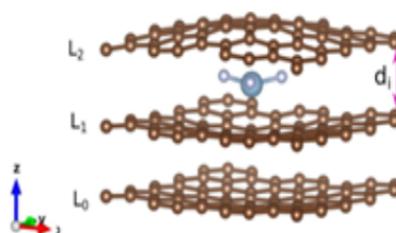
Adriana E. Candia<sup>1</sup>, Guillermo Bernardi<sup>2</sup>, Daniel Fregenal<sup>2</sup>, Sindy Rodríguez-Sotelo<sup>1</sup>, Eduardo Albanesi<sup>1,3</sup>, Mario C.G. Passeggi (h)<sup>1,4</sup> y Gustavo D. Ruano<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física del Litoral (CONICET-UNL), Santa Fe, Argentina. <sup>2</sup> División Colisiones Atómicas, CAB (CNEA) y CONICET, Bariloche, Argentina. <sup>3</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, Argentina. <sup>4</sup> Departamento de Física (FIQ-UNL), Argentina [gustavo.ruano@gmail.com](mailto:gustavo.ruano@gmail.com)

En los últimos años, el estudio de las baterías de iones recargables ha ganado gran interés, por ser dispositivos con alta capacidad energética, alto rendimiento y de fácil adaptación a la industria. En general, las baterías de iones funcionan mediante la intercalación de átomos/moléculas en un material de cátodo, y para mejorar su funcionamiento es fundamental investigar los materiales que se utilizan como electrodos, así como también los átomos/moléculas intercalantes.

El material más usado como cátodo en las baterías de iones es el grafito, fundamentalmente por su capacidad de captar en su interior iones, átomos o moléculas. Los procesos intercalación, difusión y adsorción de átomos/moléculas que provean transporte de cargas en grafito son fundamentales en la operación del cátodo, ya que, por un lado, la capacidad y el voltaje de los electrodos vienen determinados por la estructura y la energía de enlace de los átomos/moléculas con el grafito y, por el otro, la dinámica de difusión ayuda a determinar los parámetros en operación de dispositivos de almacenamiento.

Para entender la dinámica de intercalación de fluoruro de aluminio ( $\text{AlF}_3$ ) en grafito, elegimos el caso más simple: exposición de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) a  $\text{AlF}_3$  gaseoso en ultra alto vacío. Durante la exposición cantidades crecientes de la sal en el sustrato fueron caracterizadas. Caracterizamos el sistema en distintas instancias de dosado de  $\text{AlF}_3$  por espectroscopia de fotoelectrones producidos por rayos X (XPS), microscopia de barrido de efecto túnel (STM) y espectroscopia de iones retrodispersados de Rutherford (RBS). Interpretando los resultados de las distintas técnicas a la luz de cálculos mecanocuánticos en el formalismo del funcional densidad (DFT), determinamos que el proceso de difusión interláminas en el grafito domina por sobre la adsorción y que el espesor de penetración en el sustrato está controlado por la cantidad de defectos superficiales.



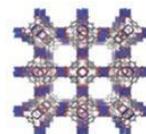
**Figura 1.** Esquema de la geometría óptima de una molécula de  $\text{AlF}_3$  intercalada en el seno de HOPG

**Palabras Clave:** STM, XPS, RBS, Intercalación en UHV, HOPG.

**Referencias y agradecimientos:** Agradecemos el apoyo de los Dres. Guillermo Zampieri y Julio Ferrón.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de materiales aplicado a cátodos de baterías de litio-azufre producidos con biomasa

Alvaro Y. Tesio<sup>1</sup>, Juan L. Gómez-Camer<sup>2</sup>, Julián Morales<sup>2</sup>, Alvaro Caballero<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy CIDMEJu (CONICET-Universidad Nacional de Jujuy), Centro de Desarrollo Tecnológico General Savio, 4612 – Palpalá, Jujuy, Argentina. atesio@cidmeju.unju.edu.ar

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUNAN), Campus de Rabanales, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, España.

El gran desarrollo de las fuentes de energía renovables con su característica intrínseca de producción no continua requiere el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía sostenibles.

Incluso la batería más utilizada en el planeta, la batería de ion-litio, está llegando a su límite tecnológico. En este contexto, la batería de litio-azufre emerge como una de las tecnologías más prometedoras para enfrentar este problema. El uso de biomasa para producir cátodos para estas baterías aborda no sólo el problema antes mencionado, sino que también reduce la huella de carbono y le da un valor agregado a algo que normalmente se considera desecho. En este trabajo se reporta la producción, por pirólisis simple (no activada), de un material carbonoso producido a partir de desechos derivados de la elaboración de cerveza y su completa caracterización superficial, morfológica y electroquímica.

El análisis termogravimétrico del material obtenido muestra un alto contenido de carbón en el material inicial (88%) y una exitosa infiltración de azufre (70%), cuando se sintetiza el composite (carbón-azufre) haciendo uso del método de “melt diffusion”. A través del análisis elemental se conoció que el material posee un 1% de nitrógeno y se determinó por XPS que las especies principales del mismo son N-pirrólico y N-piridínico, en mayor proporción, seguidas por un bajo contenido de N-grafítico.

El patrón de DRX del material muestra los dos picos centrados a  $2\theta = 25^\circ$  y  $44^\circ$  procedentes de los planos cristalográficos del grafito (002) y (100) respectivamente, en este caso fueron anchos y de baja intensidad, típicos de un carbón altamente desordenado. Además, no se encontraron otras fases cristalinas en las muestras, y ningún pico se observó a ángulos  $2\theta$  inferiores a  $10^\circ$ , indicando la ausencia de orden a nivel de mesoporos. Por su parte el análisis estructural del compuesto mediante espectroscopia Raman mostró un perfil típico de un material de carbón pobremente grafitizado, con la presencia de dos bandas parcialmente superpuestas centradas en  $1347\text{ cm}^{-1}$  (banda D) y  $1597\text{ cm}^{-1}$  (banda G). De la relación de intensidad relativa de las bandas se puede estimar una alta conductividad eléctrica. En la escala de los micrómetros, se puede observar mediante SEM que el agregado de azufre no modifica la estructura inicial del material. En cuanto a la porosimetría, la distribución del tamaño de poro calculada por el método DFT muestra una estructura dual, micro y mesoporosa. A partir de esta isoterma, el volumen total de poros calculado fue de  $0.277\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ , con un volumen de microporos de  $0.141\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ . El análisis de superficie BET muestra un área de superficie total de  $414\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Mientras que, el análisis “t-plot” indica que una fracción significativa del área del material está asociada a la presencia de microporos ( $288\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ). En el composite, luego del agregado de azufre, se reduce significativamente tanto el área superficial específica ( $5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) como así también el volumen de poros ( $0.035\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ).

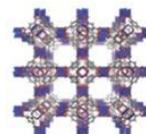
Finalmente, el composite resultante se utilizó como cátodo en baterías de Li-S. El cátodo mostró un rendimiento excelente, alcanzando valores de alta capacidad y una gran ciclabilidad a altas corrientes ( $1\text{C} = 1675\text{ mA g}^{-1}$ ):  $847\text{ mA h g}^{-1}$  (a  $1\text{C}$ ),  $586\text{ mA h g}^{-1}$  (a  $2\text{C}$ ) e incluso  $498\text{ mA h g}^{-1}$  (a  $5\text{C}$ ) después de 400 ciclos, con valores de pérdidas de capacidad cercanos al 0.01% por ciclo. Este trabajo demuestra la posibilidad de obtener materiales catódicos de bajo costo y altamente sostenibles para el diseño de sistemas avanzados de almacenamiento de energía.

**Palabras Clave:** biomasa, cerveza, cátodos, baterías de litio-azufre.

**Referencias y agradecimientos:** Esta investigación fue financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2017-87541-R) y la Junta de Andalucía (Grupo FQM-175). AYT agradece al CONICET. Los autores agradecen especialmente a la MSc. Silvia Cassinera y al Dr. Gustavo Scalone, ambos de la cervecería Graslei, por proporcionarnos la biomasa utilizada.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Mejoramiento de las propiedades reológicas y de filtración usando lodo base agua utilizando óxido de grafeno metilado como aditivo

Ivette E. Castiblanco y Sergio Lesmes-Alfonso<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.  
[ivette\\_castiblanco@hotmail.com](mailto:ivette_castiblanco@hotmail.com)

La demanda mundial de energía ha ido en aumento debido al aumento de la población, para lo cual la optimización de los procesos de extracción de aceite se ha convertido en una necesidad primordial. En el proceso de extracción de petróleo, la perforación y producción son las etapas más problemáticas y costosas.<sup>1</sup> Para llevar a cabo el proceso de perforación es necesario utilizar lodos de perforación, estos cumplen una serie de funciones como: retirar los recortes de el pozo, controlar las presiones de formación, suspender y descargar los recortes, taponar las formaciones permeables, mantener la estabilidad del pozo, minimizar el daño de la formación; enfriar, lubricar, apoyar la barrena y la sarta de perforación, transmitir potencia hidráulica a las herramientas y la barrena, garantizar la evaluación adecuada de la formación, controlar la corrosión, facilitar la cementación y la terminación del pozo; y finalmente, minimizar el impacto sobre el medio ambiente<sup>2</sup>.

El óxido de grafeno (GO) posee muchas bondades debido a que es flexible, hidrofílico, y más denso que la bentonita que es el aditivo comercial más utilizado, sin embargo el pH del GO es ácido y el pH presente en los pozos es alcalino, en solución a esto se sintetizó óxido de grafeno metilado, caracterizado por diferentes técnicas espectroscópicas y microscópicas como ( UV-Vis, FTIR, DRX, XPS, Raman, TGA, SEM), agregado como aditivo a un lodo de perforación a base de agua y se realizaron pruebas reológicas (PV, YP, tensión de gel), pruebas de filtración y evaluación a alcalina pH, mostrando un incremento de la viscosidad y una disminución en la filtración con menor espesor de torta. Esto demuestra que este nanocompuesto puede usarse en la industria petrolera e incluso puede reemplazar aditivos comerciales como la bentonita.<sup>3</sup>

**Palabras Clave:** Óxido de grafeno, lodos de perforación, Reología, Inhibición de filtrado.

#### Referencias y agradecimientos:

[1] Parizad, A., Shahbazi, K., & Tanha, A. A. (2018). Enhancement of polymeric water-based drilling fluid properties using nanoparticles. *Journal of Petroleum Science and Engineering*.

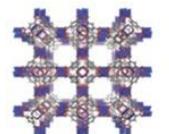
[2] Williamson, D. (2013). *Fundamentos de los fluidos de perforación*. Oilfield Review.

[3] Dmitry V. Kosynkin, Gabriel Ceriotti, Kurt C. Wilson, Jay R. Lomeda, Jason T. Scorsone, Arvind D. Patel, James E. Friedheim, and James M. Tour. (2012). *Graphene Oxide as a High-Performance Fluid-Loss-Control Additive in Water-Based Drilling Fluids*. ACS Appl. Mater. Interfaces

Agradecimientos a la Universidad Industrial de Santander, al Laboratorio de espectroscopía atómica y molecular (LEAM) y a los laboratorios del Parque Tecnológico Guatiguará.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



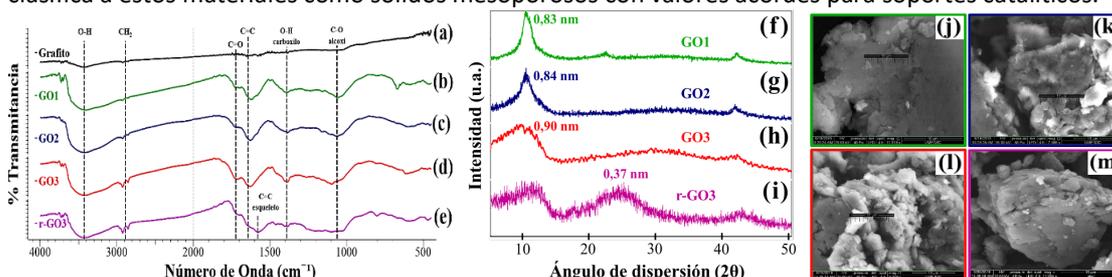
### Caracterización de derivados del Grafeno en su forma oxidada (GO) y reducida (r-GO), empleando técnicas de FT-IR, DRX, SEM e Isotermas de adsorción/desorción

Edmanuel Lucena-Mendoza<sup>1,2,\*</sup>, Stephanie Voelger<sup>1</sup>, Yraida Díaz<sup>1</sup> y Raquel S. Del Toro<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Físico Química de Superficies y <sup>2</sup>Laboratorio de Físico-Química Orgánica. Centro de Química "Dr. Gabriel Chuchani", Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas 1020-A, Venezuela.

\*Correos electrónicos de correspondencia: [edmanuel123@gmail.com](mailto:edmanuel123@gmail.com), [raquesof@gmail.com](mailto:raquesof@gmail.com)

Debido al creciente interés del grafeno y sus derivados en aplicaciones en ciencias de los materiales y catálisis, en el presente estudio, se sintetizaron tres derivados de GO por reacción del grafito con una mezcla oxidante, dando lugar a GO1 y GO2 (método Hummers tradicional:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y GO3 (Hummers modificado:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), con variaciones en estequiometría, temperatura y tiempo de reacción. El sólido r-GO3 fue obtenido por la reacción de reducción de GO3 con ácido *L*-ascórbico. Para comprender las modificaciones en composición, estructura, textura y morfología de los materiales, los mismos se caracterizaron con técnicas de FT-IR, DRX, SEM e isotermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$ . El análisis de los resultados indicó que los óxidos de grafeno obtenidos fueron superiores en área superficial BET al valor reportado, con valores: 2 a 14  $\text{m}^2/\text{g}$ . Una ligera disminución del área superficial del derivado reducido fue observada. El gráfico de distribución de tamaño de poro, mostró para GO1 y GO2, valores centrados entre 3-5 nm, y para GO3 y r-GO3, entre 7-12 nm. Atendiendo al tamaño de poro, la IUPAC clasifica a estos materiales como sólidos mesoporosos con valores acordes para soportes catalíticos.



**Figura 1.** Espectros de FT-IR: (a) Grafito, (b) GO1, (c) GO2, (d) GO3 y (e) r-GO3. Patrones de DRX: (f) GO1, (g) GO2, (h) GO3 e (i) r-GO3. Imágenes SEM, micromarca de 10  $\mu\text{m}$ : (j) GO1, (k) GO2, (l) GO3 y (m) r-GO3.

Los espectros de FT-IR de los derivados oxidados (Figuras 1-b,c,d), confirmaron la oxidación del grafito de partida (Figura 1-a). Al evidenciarse las bandas características de funciones como: O-H,  $\text{CH}_2$  (asimétrica y simétrica), C=O, C=C, O-H carboxilo y C-O alcoxi. En la Figura 1-e, una disminución en la intensidad de bandas de grupos C=O y C=C fue observada para r-GO3. En su lugar, apareció un nuevo pico a  $1575\text{ cm}^{-1}$  de vibraciones de esqueleto C=C de láminas de grafeno, indicando que GO3 fue reducido. Por otro lado, el análisis de los difractogramas de rayos X de los materiales, confirmó una estructura propia de derivados del grafeno. Los picos de difracción de GO1 ( $2\theta = 10,7^\circ$ ), GO2 ( $2\theta = 10,6^\circ$ ) y GO3 ( $2\theta = 9,8^\circ$ ), con espaciados de 0,83 nm, 0,84 nm y 0,90 nm, respectivamente (Figuras 1-f,g,h), mostraron mayor separación entre capas de GO que entre capas de grafito (0,34 nm). Lo cual puede atribuirse a la introducción de grupos funcionales oxigenados, que confirman la oxidación del grafito de partida. El espaciado entre capas de r-GO3 (Figura 1-i,  $2\theta = 24,3^\circ$ ) se redujo a 0,37 nm, indicando la remoción de grupos funcionales que contienen oxígeno en GO3. Sin embargo, el pico a  $2\theta \approx 11^\circ$  reveló que quedaron restos de GO3 por reducir, tal como muestran los resultados de FT-IR (Figura 1-e). La Microscopía Electrónica de Barrido permitió caracterizar la morfología de los materiales. En general, GO1 y GO2 (Figuras 1-j,k), presentaron estructuras conformadas por concreciones sólidas de láminas apiladas. Mientras que, para GO3 y r-GO3 (Figuras 1-l,m), se observan aglomerados de láminas densas deformadas y presencia de fisuras con ubicaciones defectuosas para la posible colocación de iones metálicos. En consecuencia, GO3 resultó ser el sólido mesoporoso con mayor grado de intercalación de grupos oxigenados y propiedades texturales y morfológicas más prometedoras para su aplicación como soporte catalítico.

**Palabras Clave:** Óxido de grafeno, Óxido de grafeno reducido, Soporte catalítico, FT-IR, DRX, SEM.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### SBA-15: Un versátil soporte de compuestos bioactivos naturales

Vanina A. Guntero<sup>1,2</sup>, Pedro M. Mancini<sup>1</sup>, María N. Kneeteman<sup>1</sup> y Cristián A. Ferretti<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio Fester – Química Orgánica (FIQ), Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL-UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina.  
<sup>2</sup>Grupo Productos Naturales, Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional San Francisco (UTN-FRSFco), San Francisco, Argentina. [cferretti@fiq.unl.edu.ar](mailto:cferretti@fiq.unl.edu.ar)

Los óxidos mesoporosos, tales como la SBA-15, son un adecuado soporte inorgánico debido a que sus canales anchos y uniformes pueden inmovilizar moléculas orgánicas con actividad química<sup>1</sup>. Por otro lado, compuestos naturales bioactivos tales como la vainillina, el eugenol y el cinamaldehído, requieren ser protegidos de las condiciones ambientales para preservar sus propiedades antioxidantes<sup>2</sup>. Es por ello que en el presente trabajo se seleccionó la SBA-15 como soporte para la encapsulación de dichos compuestos bioactivos. La SBA-15 se preparó siguiendo la técnica de Wang con algunas modificaciones<sup>3,4</sup>. Mientras que la encapsulación se realizó a través de un procedimiento asistido por radiación microondas. Los materiales compuestos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), análisis de dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS), microscopía electrónica de transmitancia (TEM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Todos los materiales compuestos sintetizados presentaron una curva de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> correspondientes a isothermas del Tipo IV. A partir de dichas curvas se calculó la superficie específica, el volumen y diámetro promedio de poro (Tabla1), observando una reducción de la superficie específica, del diámetro y el volumen de poro, producido por el encapsulamiento de los compuestos bioactivos en la sílice mesoporosa. Los difractogramas de rayos X de los materiales compuestos fueron similares al de la sílice, lo que indicó que la estructura de las moléculas orgánicas se preservó luego del encapsulamiento. Los difractogramas obtenidos por SAXS mostraron picos característicos entre 2° y 0.5° indicando la presencia de canales mesoporosos uniformes. Las estructuras ordenadas de dichos materiales fueron confirmadas por TEM. Por otro lado, los espectros de FTIR indicaron que existe una fuerte interacción entre las moléculas orgánicas presentes en los poros del óxido mesoporoso con los grupos hidroxilo en la superficie de la sílice. Dicha interacción electrostática también fue evidenciada a través de XPS. Los resultados demostraron que los compuestos bioactivos se encapsularon con éxito en los canales de la sílice mesoporosa y que se conservó la estructura mesoporosa del material inorgánico.

**Tabla 1.** Parámetros texturales de los materiales compuestos.

Muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro del poro promedio (Å)	Volumen del poro (cm <sup>3</sup> /g)
SiO <sub>2</sub>	578	116	1.68
Va/SiO <sub>2</sub>	405	89	89
Eu/SiO <sub>2</sub>	384	96	96
Ci/SiO <sub>2</sub>	362	78	78

[Va: vainillina; Eu: eugenol; Ci: cinamaldehído]

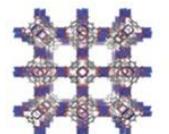
**Palabras Clave:** sílice mesoporosa, materiales compuestos, moléculas bioactivas.

#### Referencias:

1. Guntero, V. A., Ferretti, C. A., Mancini, P. M. E., Kneeteman, M. N. *Biomed. J. Sci. Tech. Res.*, 2019, **15**, 8–11.
2. Guntero, V. A., Ferretti, C. A., Mancini, P. M. E., Kneeteman, M. N. *Orient. J. Phys. Sci.*, 2019, **04**, 1–6.
3. Wang, A., Ji, Y., Yin, H., Liu, S. *New J. Chem.*, 2016, **40**, 9781–9787.
4. Guntero, V. A., Ferretti, C. A., Mancini, P. M., Kneeteman, M. N. *Chem. Sci. Int. J.*, 2018, **22**, 1–10.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de materiales mesoporosos modificados con vanadio y titanio

Belén M. Viola, Griselda A. Eimer, Analía L. Cánepa, Sandra G. Casuscelli

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN), Córdoba, Argentina. E-mail: [bviola@frc.utn.edu.ar](mailto:bviola@frc.utn.edu.ar)

Los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 presentan una estructura hexagonal con un arreglo regular de poros. Entre sus principales ventajas se encuentran su elevada área específica y el tamaño de sus poros que permiten la difusión de moléculas voluminosas. La incorporación de metales de transición en estos tamices moleculares tiene un gran interés desde el punto de vista catalítico [1]. Por ese motivo, se sintetizaron materiales de este tipo mediante el método sol-gel incorporando V y Ti en su estructura. Para ello, se utilizó tetraetil ortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, bromuro de cetiltrimetilamonio como surfactante (CTABr) y NaOH para ajustar el pH. Las relaciones empleadas fueron: Si/metal=60, OH/Si=0.5, CTABr/Si=0.12 y H<sub>2</sub>O/Si=132. La solución preparada se mantuvo en agitación 4 h a temperatura ambiente y 3 h a 70 °C para obtener la matriz sílicea pura. Posteriormente, se incorporó sulfato de vanadilo hidratado o butóxido de titanio como fuentes de V o Ti respectivamente. El sólido obtenido fue filtrado, lavado con agua destilada hasta pH neutro y colocado en una estufa a 60 °C por 12 h. Para eliminar el surfactante, se calcinó el material en flujo de N<sub>2</sub> hasta alcanzar 500 °C durante 6 h y luego en flujo de aire a 500 °C. Así se obtuvieron los materiales V-MCM-41 y Ti-MCM-41.

El área específica obtenida fue de 1250 m<sup>2</sup>/g para la matriz sílicea pura, 1183 m<sup>2</sup>/g para el V-MCM-41 y de 866 m<sup>2</sup>/g para el Ti-MCM-41. Los DRX a bajo ángulo indicaron que los materiales presentan un buen ordenamiento estructural manteniendo los picos característicos de la matriz atribuidos a los planos (100), (110) y (200) [2]. En el DRX a alto ángulo se observa un hombro ubicado a 2θ=23.3° representativo del carácter amorfo de estos materiales [3]. Por otro lado, no se observaron reflexiones pertenecientes a óxidos metálicos, lo que sugiere que tanto el V como el Ti se encuentran dispersos en el material, y en caso de existir dichas especies, serían clusters y/o partículas de óxido de tamaño inferior al límite de detección de DRX (5 nm). El análisis por UV-Vis RD mostró bandas de absorción a 243 nm en el Ti-MCM-41 y a 250 nm en el V-MCM-41 correspondientes a las especies metálicas aisladas y tetraédricamente coordinadas con oxígeno [4]. A 285 nm, el material con Ti presentó una segunda banda asignada a especies de Ti con grados de coordinación superiores al tetraédrico, generadas por la hidratación de la estructura y/o la oligomerización incipiente de especies de Ti que forman nanoclusters Ti-O-Ti [5]. Tal como ha sido reportado [6], el análisis por FTIR muestra una banda de absorción a 458 cm<sup>-1</sup> que se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace Si-O. Para el material con Ti, esta banda podría estar solapada con la generada por los enlaces Ti-O-Ti que reveló el UV-Vis RD. A 800 cm<sup>-1</sup> y 1085 cm<sup>-1</sup> se presentan dos señales correspondientes a la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico del Si-O tetraédrico. La banda ubicada a 1240 cm<sup>-1</sup> se atribuye a los enlaces Si-O-Si y a 1640 cm<sup>-1</sup> se observa una señal asociada a la presencia de H<sub>2</sub>O. Las bandas ubicadas a 3460 cm<sup>-1</sup> y 970 cm<sup>-1</sup> corresponden a los grupos Si-OH. Esta última señal puede estar asociada también a la vibración de los grupos V-O-Si o Ti-O-Si generada por la incorporación de heteroátomos en la estructura, consistente con lo observado por UV-Vis RD. Por lo tanto, se deduce que esta banda corresponde a un solapamiento generado por los Si-OH y los heteroátomos [7]. Por último, el ICP indicó que la cantidad de Ti fue de 289.19 ppm (1.43% p/p) en el Ti-MCM-41 mientras que el contenido de V fue de 21.78 ppm (0.17% p/p) en el V-MCM-41.

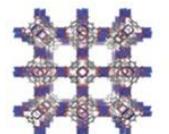
**Palabras Clave:** materiales mesoporosos, MCM-41, Ti-MCM-41, V-MCM-41

#### Referencias y agradecimientos:

- [1] Farzaneh F., Zamanifar E., Craig D. W., *Journal of Molecular Catalysis A Chemical* 218, 203–209 (2004).
- [2] Yang G., Chen X., Wang X., Xing W., Xu N., *Chinese Journal of Catalysis* 34, 1326–1332 (2013).
- [3] Wenhui J., Taifeng L., Qiuye L., Jianjun Y., *Catalysis Today* 335, 221–227 (2019).
- [4] Jiangyong L., Simeng F., Ruiqi J., Faming W., Panming J., *Powder Technology* 329, 19–24 (2018).
- [5] Wang S., Shi Y., Ma X., *Microporous and Mesoporous Materials* 156, 22–28 (2012).
- [6] Zhao J., Zhang Y., Xu L., Tian F., Hu T., Meng C., *Chinese Journal of Chemical Engineering* 28, 1424–1435 (2020).
- [7] Cánepa A., Chanquía C., Vaschetti V., Eimer G., Casuscelli S., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 404–405, 65–73 (2015).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



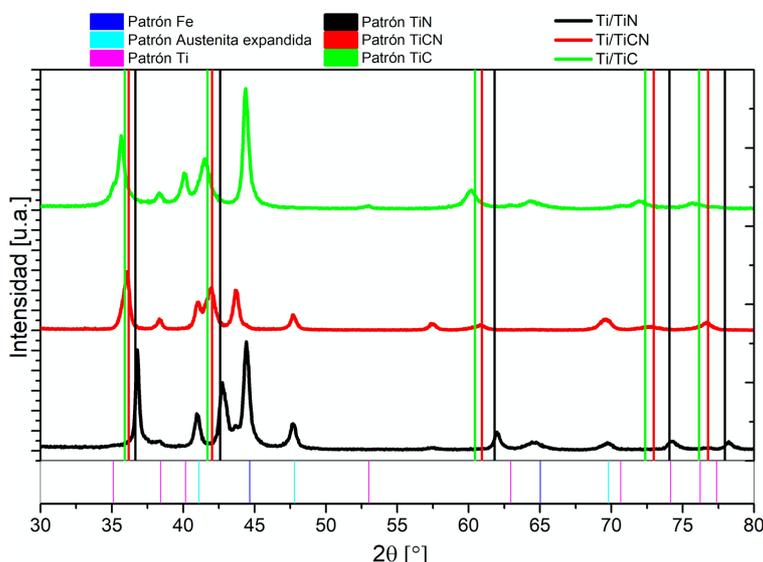
### Estudios mediante XRD y espectroscopía RAMAN de recubrimientos TiC, TiCN y TiN crecidos por PVD

Juan P. Quintana<sup>1,2</sup>, Ana L. Larralde<sup>3</sup>, Diego Lamas<sup>3,4</sup>, Emilia Halac<sup>5</sup> y Adriana Marquez<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física del Plasma (INFIP-UBA-CONICET), Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup> Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (DF-FCEyN-UBA), Buenos Aires, Argentina. <sup>3</sup> Laboratorio de Cristalografía Aplicada, Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina. <sup>4</sup> Conicet, Argentina. <sup>5</sup> Gerencia de Investigación y Aplicaciones (CAC-CNEA), San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina. [jpquintana@df.uba.ar](mailto:jpquintana@df.uba.ar)

Los recubrimientos  $TiC_xN_{1-x}$  son de gran interés debido a su alta dureza, estabilidad química y alta temperatura de fusión. Debido a su elevada resistencia a la abrasión y al desgaste estos recubrimientos resultan adecuados para aplicaciones tribológicas. La nitruración iónica sobre aceros permite generar un gradiente de dureza en superficie, el cual resulta necesario para la deposición de recubrimientos duros. Entre los métodos de deposición física en fase vapor (PVD), se encuentran las descargas de tipo arco catódico las cuales resultan muy atractivas en la producción de recubrimientos superficiales debido a la alta tasa de crecimiento y a las propiedades de los films depositados.

En este trabajo se presenta el estudio estructural de recubrimientos bicapa  $Ti/TiC_xN_{1-x}$  sobre acero AISI 4140 nitrurado iónicamente. Los recubrimientos fueron crecidos con un arco con el sustrato mantenido a una temperatura de 300°C, utilizando un blanco de Titanio y  $N_2$  y  $C_2H_2$  como gases reactivos. Las fases cristalinas presentes en los recubrimientos fueron identificadas mediante XRD. Como complemento para el análisis de la estructura y composición de los films se empleó espectroscopia RAMAN. En la Figura 1 se presenta el patrón de difracción medido para los distintos recubrimientos junto con los picos de referencia de los compuestos identificados. Puede observarse los picos asociados al Fe y la austenita expandida del sustrato generada en la nitruración y el pico principal de Ti. Además, se observan todos los picos correspondientes a la red cristalina del material que se quiso crecer para cada caso.



**Figura 1.** Difractograma en geometría Bragg-Bentano de recubrimientos  $Ti/TiC_xN_{1-x}$ .

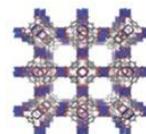
Mediante espectroscopia RAMAN se observaron, además de los espectros característicos asociados a las mismas fases cristalinas identificadas por XRD, picos anchos asociados a los modos D y G correspondientes al carbón amorfo en los recubrimientos  $Ti/TiCN$  y  $Ti/TiC$ .

**Palabras Clave:** Recubrimientos Cerámicos, PVD, XRD, RAMAN

**Agradecimientos:** Esteban Karges y Amado Cabo de IONAR SA por la nitruración de las probetas. Andrés Lucia del CAC-CNEA por el templado y revenido del acero.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Estudio de propiedades de materiales mesoporosos empleando cáscara de arroz como fuente de silicio y su aplicación como fotocatalizadores

Paola M. Carraro, Florencia Cesar Tita, Tamara B. Benzaquén y Griselda A. Eimer

CITeQ – CONICET – UTN, Córdoba, Argentina. [pcarraro@frc.utn.edu.ar](mailto:pcarraro@frc.utn.edu.ar)

Durante los últimos años, un importante interés de los investigadores ha sido la posibilidad de desarrollar nuevos materiales seguros, no tóxicos y ambientalmente sostenibles, utilizando desechos y procesos más respetuosos con el medio ambiente, reduciendo el impacto ambiental que producimos en nuestro planeta <sup>1</sup>. Recientemente, gran parte de las investigaciones se ha centrado en el uso eficiente de la biomasa para producir materiales y productos de valor añadido, teniendo en cuenta los aspectos tecnológicos, científicos, económicos y ambientales. Los residuos de cultivos son uno de los mayores recursos de biomasa a nivel mundial. Entre los diferentes residuos agrícolas, la cáscara de arroz (RH) es una biomasa de desecho abundante y disponible en el mundo <sup>2</sup>. Estos desechos suelen quemarse para recuperar energía, produciendo cenizas de cáscara de arroz o se descartan sin más, lo que causa grandes problemas ambientales para su eliminación. La cáscara de arroz posee características químicas únicas, siendo una excelente fuente de sílice amorfa de alta pureza. Así, la ceniza de cascarilla de arroz (RHA) contiene más del 80 % en peso de sílice. Entre los diferentes materiales silíceos se encuentran los tamices moleculares mesoporosos del tipo MCM-41, que se han aplicado como soporte de diversas especies activas catalíticas debido a sus elevadas áreas específicas y volúmenes de poro <sup>3,4</sup>. Las fuentes de sílice más utilizadas para la síntesis de estos materiales son alcóxidos metálicos como el tetraetilortosilicato (TEOS), el tetrametoxisilano (TMOS) y el hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), los cuales son relativamente caros y tienen efectos tóxicos. Así, la cáscara de arroz aparece como una fuente natural alternativa, ecológica, no tóxica y de bajo costo para sustituir a los precursores de sílice comerciales. En este trabajo se sintetizaron materiales mesoporosos del tipo MCM-41 utilizando una fuente natural, no tóxica y barata de sílice a partir de la cáscara de arroz. Los soportes de sílice se modificaron con varias cargas de Fe por un método impregnación húmeda y se analizaron físico-químicamente mediante una caracterización multitécnica, para luego ser evaluados como catalizadores heterogéneos foto-Fenton para la degradación fotocatalítica de diferentes disruptores endocrinos (EDC) en medio acuoso. Todos los sólidos mostraron buena regularidad estructural conservando la estructura mesoporosa luego de la incorporación del metal. La menor carga de hierro permitió un mayor porcentaje de iones aislados  $Fe^{3+}$  fuertemente ligados a la superficie mesoporosa. Mientras tanto, se observó una mayor proporción de especies de óxido de hierro de mayor tamaño para las muestras con cargas metálicas más altas. Así, los resultados obtenidos mostraron que la mayor eficiencia fotocatalítica es consistente con la mayor presencia de especies de hierro finamente dispersas y estabilizadas en la estructura de la sílice, siendo los iones  $Fe^{3+}$  aislados los sitios accesibles y activos para la reacción. Finalmente, se obtuvo un sólido más barato derivado de la valorización de la biomasa residual y con un excelente rendimiento fotocatalítico para la degradación de EDC. Así, el uso de la cáscara de arroz como fuente de sílice sería una alternativa muy prometedora para la síntesis de materiales mesoporosos, reduciendo aún más la cantidad de desechos agrícolas.

**Palabras Clave:** MCM-41, cáscara de arroz, materiales nanoestructurados, disruptores endócrinos.

#### Referencias:

- 1 Samaddar P., Ok Y.S., Kim K.H., Kwon E.E., Tsang D.C.W. (2018) Synthesis of nanomaterials from various wastes and their new age applications. *Journal of Cleaner Production* 197:1190-1209.
- 2 Seguimiento del Mercado del Arroz de la FAO (SMA) <http://www.fao.org/economic/est/publicaciones/publicaciones-sobre-el-arroz/seguimiento-del-mercado-del-arroz-sma/es/> Accessed 3 February 2020.
- 3 Carraro P.M., Elías V.R., García Blanco A.A., Sapag K., Eimer G.A., Oliva M.I. (2014) Study of hydrogen adsorption properties on MCM-41 mesoporous materials modified with nickel. *International Journal of Hydrogen Energy* 39:8749-8753.
- 4 Taguchi A., Schüth F. (2005) Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 77:1-45.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Síntesis y caracterización fisicoquímica de un polímero de coordinación basado en Bi(III) y posterior fabricación de films delgados.

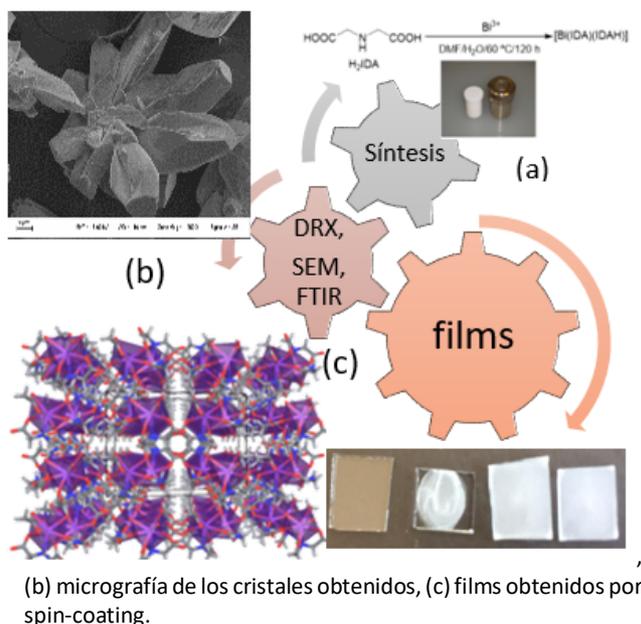
Aballay Federico y Gomez Germán

Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia (UNSL-FQByF). Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI), Almirante Brown 1455, San Luis, Argentina. E-mails: [aballay.fd@gmail.com](mailto:aballay.fd@gmail.com), [gegomez@unsl.edu.ar](mailto:gegomez@unsl.edu.ar)

Los polímeros de coordinación (CPs) formados por la unión de iones metálicos y ligandos orgánicos polifuncionales, han sido el foco de estudio en los últimos años debido a sus propiedades únicas en adsorción, óptica, drug delivery y catálisis heterogénea.[1][2] Debido a las propiedades antimicrobianas de los compuestos de  $\text{Bi}^{3+}$ , sus CPs prestan potenciales aplicaciones como materiales para la erradicación de enfermedades gastrointestinales. [3]

Estudios recientes que reportan la síntesis del CP  $[\text{Bi}(\text{IDA})(\text{IDAH})]$  (IDA=iminodiacetato) [3], abreviado como **Bi-2** (fase “bulk”), por vía solvotérmica (Fig. 1a) derivan en la necesidad de conocer sus propiedades para aplicaciones relacionadas con la disminución del tamaño cristalino. Esto nos motivó a investigar si la Síntesis Asistida por Surfactantes (SAS), influye en la disminución del tamaño de partícula (fase “nano”). Para esto, se empleó Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) mientras que su caracterización fue realizada por Difracción de Rayos X de polvos (DRX) cuyo patrón de difracción fue comparado con el de **Bi-2**. Además, se realizaron estudios vibracionales (FTIR) y de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Por otro lado, se realizó la molienda mecánica como un método adicional para la reducción del tamaño y posterior deposición sobre vidrio por “spin-coating”.

Los estudios de DRX constataron la formación de una única fase consistente a la fase “nano”, cuyo ensanchamiento de picos en esta fase evidencian una disminución del tamaño de partícula. Mediante SEM se observó la formación de aglomerados tipo “rosetas”, donde cada cristal posee una longitud aproximadamente de  $140 \mu\text{m}$  con una morfología prismática irregular (Fig. 1b). Además, el uso del surfactante CTAB como agente modular del tamaño, a la concentración estudiada, no influencia en gran medida a la disminución del tamaño de la fase “bulk”. Por otro lado, la síntesis por molienda mecánica ofrece excelentes resultados para la reducción del tamaño cristalino para la fabricación de películas delgadas soportadas sobre vidrio, tal como se observa en la Fig. 1c. Estos resultados son auspiciosos para la elaboración de recubrimientos multifuncionales, compósitos o dispositivos antimicrobianos.



**Palabras Clave:** polímeros de coordinación, bismuto, films, SEM, DRX

#### Referencias:

- [1] Li, B., Wen, H.-M., Cui, Y., Zhou, W., Qian, G. and Chen, B., *Adv. Mater.*, 2016, 28: 8819-8860.
  - [2] G. E. Gomez, E. V. Brusau, G. E. Narda, G. J. A. A. Soler Illia, *Eur.J. Inorg.Chem.*, 2018, 2452-2460.
  - [3]. Gomez G. E., D'vries R. F., Lionello D. F., Aguirre-Díaz L. M., Spinosa M., Costa C. S., Fuertes M. C., Pizarro R. A., Kaczmarek A. M., Ellena J., Rozes L., Iglesias M., Van Deun R., Sanchez C., Monge M. A., Soler-Illia G. J. A. A. *Dalton Trans.* 2018, 47(6), 1808-1818.
- Agradecimientos:** Los autores agradecen a los proyectos PROICO 2-2016 y PICT-2018-03583 por el financiamiento.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de bionanocompuestos de alginato de calcio/bentonita empleando TPA y UV-Vis

Mónica Alejandra Morant<sup>1</sup>, Mario Humberto Rodríguez<sup>2,3</sup>, Mario Daniel Ninago<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Cuyo. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria (FCAI-UNCuyo), San Rafael, Mendoza, Argentina  
<sup>2</sup>Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), ICB, UNCuyo, CONICET, FCEN, Padre J. Contreras 1300, (M5502JMA), Mendoza, Argentina. <sup>3</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina. [mamorant@fcai.uncu.edu.ar](mailto:mamorant@fcai.uncu.edu.ar)

Diversas industrias emplean sustancias que, al descartarse, pueden ocasionar problemas ambientales y de salud en fuentes acuosas<sup>1</sup>. Dentro de este contexto, las bentonitas han demostrado tener una elevada capacidad para absorber una amplia variedad de metales pesados y colorantes<sup>2</sup>. Sin embargo, cuando las partículas entran en contacto con el agua, forman suspensiones coloidales estables que producen arrastre y grandes pérdidas de carga en los sistemas de filtración. Por lo tanto, el entrapamiento de las mismas dentro de estructuras de mayor tamaño, facilitaría su recuperación y reúso. En este trabajo se reporta la caracterización físico-química de bionanocompuestos de alginato de calcio y alginato de calcio/bentonita. Los hidrogeles se prepararon por gelación externa a partir de soluciones acuosas de alginato de sodio al 5% (m/v) con 5 y 10% (m/m) de carga mineral, empleando una solución de CaCl<sub>2</sub> como agente químico de entrecruzamiento.

A partir de ensayos de compresión y análisis de perfil de textura (TPA), se evaluó el desempeño mecánico de los bionanocompuestos. El programa consistió en dos ciclos de compresión hasta alcanzar una deformación del 30%, empleando una sonda de aluminio de 25 mm de diámetro. Las condiciones de medida del ensayo fueron las siguientes: velocidad de pre y post-ensayo 5 mm s<sup>-1</sup>, velocidad de ensayo 0,5 mm s<sup>-1</sup>, fuerza de contacto 0,5 N. Previamente, el texturómetro se calibró con una pesa de 2 kg. Los bionanocompuestos con 5 y 10% de bentonita presentaron una dureza máxima de 1,6 y 1,9 veces mayor que el valor obtenido en los hidrogeles sin relleno, demostrando que la presencia de las partículas refuerza la matriz de alginato. Por otra parte, la elasticidad de todos los materiales ensayados fue ~1, demostrando que los hidrogeles pueden recuperar su forma inicial luego del ensayo de compresión.

Para determinar la capacidad de absorción de los bionanocompuestos, se empleó un espectrofotómetro UV-Vis modelo DR 6000 UV-VIS. Usando como testigo, una solución de azul de metileno (3 mg/L), y se eligió la longitud de onda  $\lambda=664$  nm para cuantificar el porcentaje de absorción<sup>3</sup>. Los ensayos se realizaron por contacto directo de 2 g de hidrogel con 20 mL de solución testigo bajo agitación magnética, y la capacidad de absorción se evaluó para tres tiempos diferentes de contacto (15, 60 y 960 minutos). Los resultados preliminares de caracterización de los sólidos y muestras tratadas demostraron que los bionanocompuestos con 10% de bentonita fueron capaces de remover más del 90% del colorante presente en la solución original luego de 16 horas de contacto.

**Palabras Clave:** Bionanocompuestos - alginato de calcio - bentonita - absorción.

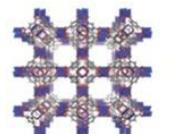
#### Referencias:

1. Tan W.S., Ting A.S.Y. *Bioresource Technology journal*, (160) 115 -118, 2014.
2. Basu M, Singhal R. K., Pimple M. V. & Saha. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (6) 1625–1633, 2018.
3. Song H, Cheng W, Jing H, Fuxing G, Yuh-Shan H. *Journal of Hazardous Materials*, (167) 630-633, 2009.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen a la FCAI-UNCUYO y a CONICET, por la ayuda económica e institucional que hizo posible la realización de este trabajo.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



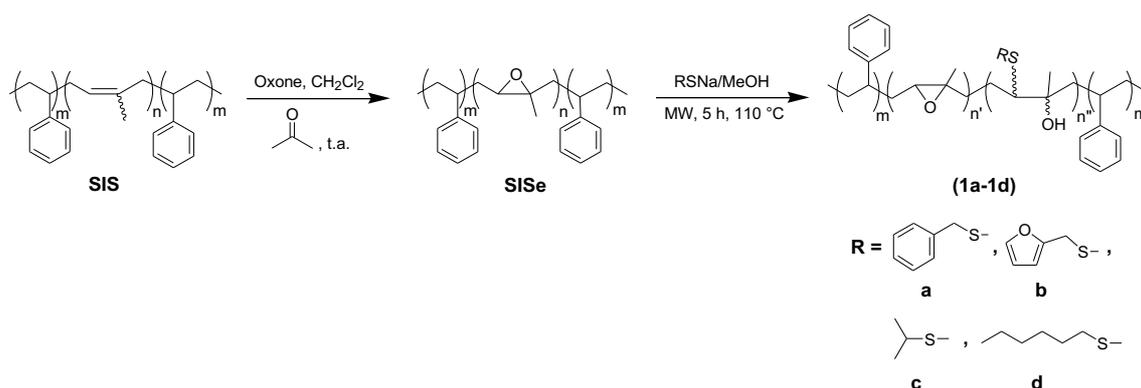
### Utilización de métodos térmicos y espectroscópicos para la evaluación de aperturas de epóxidos con tiolatos sódicos en copolímeros de bloque

Custodiana A. Colmenarez Lobo<sup>1</sup>, Mirta L. Fascio<sup>1,2</sup> y Norma B. D'Accorso<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>CONICET-UBA, Centro de Hidratos de Carbono (CIHIDECAR), Buenos Aires, Argentina. <sup>2</sup>Universidad de Buenos Aires, FCEyN, DQO, Buenos Aires, Argentina. [Cust1993@hotmail.com](mailto:Cust1993@hotmail.com)

El copolímero de bloque poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) (SIS) ha sido muy estudiado por su amplia funcionalidad. Se ha empleado en adhesivos, recubrimientos, selladores,<sup>1</sup> resinas epoxi termoestables nanoestructuradas<sup>2</sup> y en el área de medicina para la elaboración de parches utilizados en la administración transdérmica de fármacos.<sup>3</sup> En virtud de sus múltiples propiedades, se propuso desarrollar nuevos materiales que puedan actuar como plataformas multivalentes de liberación controlada.

Como primer paso para la funcionalización del SIS, se realizó la epoxidación al 100% empleando oxone como agente oxidante, evitando así el uso de metales pesados y la formación de subproductos de degradación. Luego, se estudió la apertura de los anillos epoxídicos con nucleófilos azufrados alifáticos, bencílicos y heterocíclicos, bajo condiciones óptimas de reacción previamente estudiadas, como se puede observar en el Esquema 1.



Los nucleófilos fueron introducidos en la cadena polimérica con muy buenos grados de sustitución. Se obtuvo una apertura de los anillos epoxídicos de 72,9% utilizando bencilmercaptano (**1a**), de 91,7% cuando se empleó furan-2-metanotiol (**1b**), de 91,2% para el derivado con 2-propanotiol (**1c**) y por último de 42,0% para *n*-hexanotiol (**1d**). Estos valores se determinaron empleando RMN <sup>1</sup>H.

Todos los copolímeros de bloque obtenidos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas como RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C y FTIR-ATR; por métodos térmicos tales como TGA y DSC; y finalmente por microscopía electrónica de barrido (SEM). En esta última se pudo confirmar que el copolímero de bloque mantiene su nanoestructura a lo largo del proceso de funcionalización. Dicho ordenamiento puede ser beneficioso para mejorar la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas.

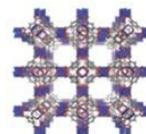
**Palabras Clave:** copolímero de bloque SIS, nucleófilos azufrados, apertura de epóxidos.

#### Referencias y agradecimientos:

1. P. Dufton. In *Thermoplastic Elastomers*; Rapra Technology Limited, 2001; Chapter 5, 75-128.
2. H. Garate, I. Mondragon, N. D'Accorso y S. Goyanes. *Macromolecules*, 2013, 2182-2187.
3. Z. Zhao, P. Liu, C. Zhang, X. Zhu, W. Liu, S. Li, Y. Zhang, F. Meng. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2019, 72-76. Subsidio de la Universidad de Buenos Aires (UBACyT 20020170100090BA). Subsidio de CONICET (PIP112-2015-0100443CO).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Análisis FTIR de las cáscaras de *Moringa oleifera* para la biosorción de fármacos en corrientes de agua.

Agustina, De Olivera<sup>1</sup>, Cristiane Kreutz<sup>2</sup> y Ramiro Martins<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Misiones, Argentina. <sup>2</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UFTPR), Campo Mourão, Brasil. <sup>3</sup>Instituto Politécnico de Bragança (IPB), Bragança e LSRE-LCM,FEUP, Porto, Portugal. [agustina.deolivera@gmail.com](mailto:agustina.deolivera@gmail.com)

Los fármacos en su papel de contaminantes emergentes se han convertido en uno de los problemas ambientales más preocupantes a escala global. Con el pasar de los años, la presencia de antibióticos y anti-inflamatorios dentro de ríos, lagos, océanos e inclusive en corrientes de agua potable, ha ido aumentando. Las plantas de tratamiento de aguas residuales (ETARs) aún no cuentan con la tecnología adecuada para remover concentraciones dentro del rango de ng/l-mg/l y por ello, surge la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías que sean efectivas, de bajo costo y amigables con el ambiente. Como posible solución, nace el término de “Biosorción”. La biosorción es un proceso de separación dentro del área de Ingeniería Química que sigue los mismos fundamentos de la técnica de adsorción, con la única diferencia que utiliza materiales biodegradables como “biosorbentes”. En el presente trabajo, fue de gran interés estudiar las principales características y capacidad de adsorción que presentan las cáscaras de la planta *Moringa oleifera* (MO) ante la remoción de Diclofenac (DCF) y Oxitetraciclina (OTC) presentes en aguas residuales. *Moringa oleifera* es reconocida mundialmente debido a sus propiedades antimicrobiales, nutricionales y coagulantes, mientras que DCF y OTC son considerados dos de los fármacos con gran contribución a la contaminación del medioambiente.

Se utilizó el análisis de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) para caracterizar la composición química del biosorbente. Se determinaron sus principales grupos funcionales y se estudió su comportamiento al entrar en contacto con los fármacos. Se llegó a la conclusión que MO presenta una naturaleza compleja debido a su amplia variedad de grupos funcionales, tales como el grupo hidroxilo (-OH), enlaces -CH, grupo carbonilo (-C=O), enlaces -C=C de compuestos aromáticos, ácidos carboxílicos, aminas, amidas y grupos fenoles. Luego del proceso de biosorción de DCF y OTC, se encontró que en ambos casos, los posibles responsables de la remoción serían los grupos hidroxilo (-OH), carbonilo (-C=O) y enlace -C=C de los grupos aromáticos. Este ensayo de caracterización del biosorbente, fue de gran ayuda a la hora de realizar los ensayos de cinética de adsorción y determinar su posible mecanismo de acción.

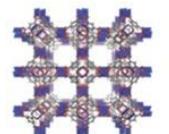
**Palabras Clave:** FTIR, *Moringa oleifera*, biosorción, Oxitetraciclina, Diclofenac.

#### Referencias:

- (1) Lagos Estrella, A. (2017). Adsorción de cadmio, hierro y plomo en agua artificial utilizando *Moringa oleifera* Lam (Ingeniería Química). Universidad San Francisco de Quito USFQ. Colegio de Ciencias e Ingenierías.
- (2) Perez, A., (2010). Characteristics and potential of *Moringa oleifera*, Lamark. An alternative for animal feeding. *Pastos Y Forrajes*, 33(4).
- (3) Martín, C., (2013). Potenciales aplicaciones de *Moringa oleifera*. Una revisión crítica. *Pastos Y Forrajes*, 36 (2), pp. 137-149.
- (4) Anwar, F., Latif, S., Ashraf, M., & Gilani, A. (2006). *Moringa oleifera*: a food plant with multiple medicinal uses. *Phytotherapy Research*, 21(1), 17-25.
- (5) Foidl N., Makkar H. and Becker K. (2001). The Potential of *Moringa oleifera* for agricultural and industrial uses. *Moringa oleifera* Webpage, 2.
- (6) Kawo, A., Abdullahi, B., Halilu, A., Gaiya, Z., Dabai, M., & Dakare, M. (2009). Preliminary phytochemical screening, proximate and elemental composition of *Moringa oleifera* lam seed powder. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 2(1), 96-100.
- (7) Rashid, U., Anwar, F., Moser, B. R., & Knothe, G. (2008). *Moringa oleifera* oil: a possible source of biodiesel. *Bioresource technology*, 99(17), 8175-8179.
- (8) Sodamade, A., Bolaji, O. S., & Adeboye, O. O. (2013). Proximate analysis, mineral contents and functional properties of *Moringa oleifera* leaf protein concentrate. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 4(6), 47-51.
- (9) Araujo, L., (2018). *Moringa oleifera* biomass residue for the removal of pharmaceuticals from water. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), pp. 7192-7199.
- (10) Karuna, U., (2016). Preparation and Evaluation Of Chitosan Succinate Pellets Using Extrusion-Spheronization Technology: Processing And In Vitro Characterization. *Turkish Journal of Pharmaceutical Science*. 13.pp. 68-86.
- (11) Harja, M., Ciobanu, G. (2018). Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite. *Science Of The Total Environment*, 628-629, 36-43.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización estructural y morfológica de nanopartículas magnéticas con recubrimiento de Goma Arábica.

Dulce Guzmán Rocha, Teodoro Córdova Fraga, Jesús Bernal Alvarado

División de Ciencias e Ingenierías Campus León Universidad de Guanajuato, *Loma del Bosque 103, Lomas del Campestre CP37150 León, Gto., México.* [da.guzmanrocha@ugto.mx](mailto:da.guzmanrocha@ugto.mx)

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas magnéticas por el método de coprecipitación y se recubrieron con un biopolímero en un solo paso (la Goma Arábica), el cual presenta grupos funcionales hidroxilo y carboxilo. Estos materiales tienen potenciales aplicaciones en el área biomédica, pues son biocompatibles y gracias a sus propiedades magnéticas es posible calentarlas al aplicarles un campo magnético externo y pueden ser una opción para el tratamiento de cáncer por hipertermia magnética. Para estudiar las propiedades estructurales y morfológicas, además de sus propiedades magnéticas intrínsecas, se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Dispersión Dinámica de la Luz (DLS), Infrarrojo (IR), y Vibrating Sample Magnetometry (VSM), obteniendo como resultado un Diámetro hidrodinámico de 198 nm, un tamaño de cristal por DRX de 12 nm y por MET 11 nm. Las imágenes de MET muestran morfologías esféricas y la saturación magnética es 68 emu/g.

En la figura 1 se muestra la imagen de MET y en la figura 2 el diámetro hidrodinámico de las nanopartículas magnéticas con recubrimiento de Goma Arábica, denominadas NpM-GA.

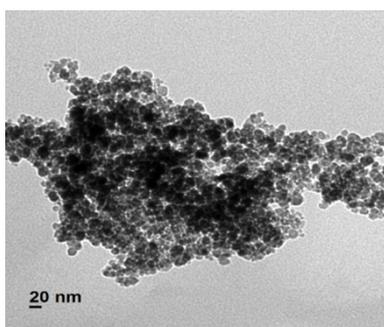


Figura 1. MET de las NpM-GA

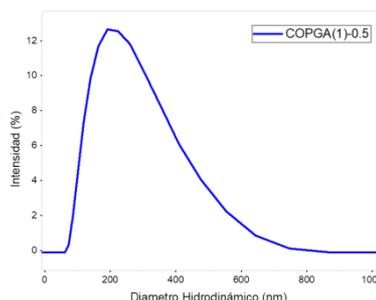
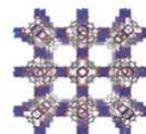


Figura 2. Diámetro hidrodinámico de NpM-GA

**Palabras Clave:** goma arábica, nanopartículas magnéticas, diámetro hidrodinámico y magnetización.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Desarrollo y caracterización de complejos de liberación controlada cargados con Vancomicina con utilidad en el tratamiento de la fibrosis quística

María S. Magi, María C. Palena y Alvaro F. Jimenez-Kairuz

Unidad de Investigación y Desarrollo en Tecnología Farmacéutica (UNITEFA), CONICET y Departamento de Ciencias Farmacéuticas, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, X5000HUA, Córdoba, Argentina. E-mail: maría.sol.magi@unc.edu.ar

El presente trabajo se enfoca en la obtención y caracterización fisicoquímica y farmacotécnica de sistemas Polielectrolito-Fármaco (PE-F), con el propósito de diseñar y desarrollar formulaciones inhalables para liberación controlada de antimicrobianos con utilidad en el tratamiento de infecciones pulmonares asociadas a la fibrosis quística (FQ). Para ello, se seleccionó como F, un antimicrobiano que se utiliza para el tratamiento de infecciones causadas por *Staphylococcus aureus*, Vancomicina (VAN), del cual actualmente no se dispone de formulaciones inhalables. Como PE portador se seleccionó el ácido hialurónico (HA), un polímero biocompatible, biodegradable y bioadhesivo, que, según reportes, al administrarse por vía intrapulmonar puede hidratar las vías aéreas y atenuar la hiperrespuesta bronquial, disminuyendo los efectos adversos asociados con esta vía de administración.

El HA en su forma ácida neutra se obtuvo mediante un proceso de intercambio iónico, utilizando una resina de intercambio sulfónica, a partir del hialuronato de sodio (NaHA). El HA en estado sólido se obtuvo por liofilización y se tituló con NaOH (0,05 M) en presencia de HCl (0,05 M), mediante potenciometría diferencial de barrido (PDB) para determinar los equivalentes de grupos carboxílicos por unidad de gramo de HA, arrojando un valor de 2,59 mmol / g de HA. Se obtuvieron los complejos (HA-VAN<sub>x</sub>) en dispersión acuosa mediante agitación mecánica en dos proporciones de F, donde "x" corresponde a la neutralización del 50 y el 100% de los grupos ácidos del PE. Luego las muestras fueron congeladas y liofilizadas para obtener el polvo.

Una vez preparados los complejos se llevaron a cabo varias técnicas para su caracterización, entre ellas, espectroscopía infrarroja (FTIR), microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Adicionalmente, se estudiaron las propiedades de flujo de las partículas obtenidas y la liberación *in vitro* de VAN desde los complejos empleando Celdas de Franz.

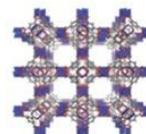
A partir de los estudios de análisis térmico se pudo observar que la formación de complejos con VAN evitaría la descomposición del HA a 180°C, permitiendo que ésta ocurra a temperaturas mayores, estabilizando así al polímero. En las imágenes obtenidas por SEM, se pudo observar que VAN tal como viene comercialmente se presenta como un sólido cristalino, con tamaños de partículas no uniformes. Su cristalinidad fue confirmada por microscopía óptica con luz polarizada. Por el contrario, el PE se presentó como sólido con partículas planas, tipo escama, con una superficie lisa. Los complejos (HA-VAN<sub>x</sub>) mostraron una superficie uniformemente cubierta de pequeñas partículas adheridas a la misma, las cuales pueden ser atribuidas a la deposición de VAN en estado sólido. Esta morfología se correspondió con un sólido amorfo, con bajo contenido de agua, que se caracterizó por no poseer buena fluidez, lo que puede ser mejorado por el agregado de un agente deslizante, un excipiente de relleno o modificando el método de obtención para garantizar una forma y tamaño de partícula uniformes. Estos complejos se re-dispersaron fácilmente por simple agitación mecánica, lo cual es relevante si se pretende que los mismos sean formulados como un polvo para reconstituir y nebulizar. En los ensayos de liberación de VAN desde (HA-VAN<sub>x</sub>) en agua y solución de NaCl al 0,9%, se observó que la misma se libera lentamente desde los sistemas en dispersión, debido a la interacción con el PE y presentan un perfil de liberación similar al de VAN en solución de NaCl.

Estos resultados preliminares nos permiten inferir que la utilización de estos sistemas portadores para la vehiculización de VAN para la vía pulmonar, podría resultar en un producto con propiedades superadoras respecto a los que actualmente se encuentran disponibles.

**Palabras Clave:** Cystic Fibrosis, Vancomycin, polyelectrolyte-drug complexes, drug delivery systems, pharmaceutical technology.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Caracterización de nanopartículas de hierro soportadas en quitosano para remoción de contaminantes en agua

Ignacio D. Rychluk<sup>1,2</sup>, Víctor N. Montesinos<sup>2,3</sup> y Natalia Quici<sup>2,3</sup>.

<sup>1</sup>IS, CNEA-UNSAM, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina. <sup>2</sup>DQRA, CNEA-CONICET, Av. Gral. Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina. <sup>3</sup>Centro Tecnologías Químicas, FRBA-UTN, Medrano 951, 1179, CABA, Argentina. [danielrychluk@gmail.com](mailto:danielrychluk@gmail.com)

**Introducción.** La inmovilización de nanopartículas de hierro cerovalente (FeNPs) es una vía para facilitar su uso en el tratamiento de contaminantes acuosos en sistemas de flujo continuo, evitando costosos procesos de separación del sólido<sup>1</sup>. La caracterización de los nanocompuestos (NCs) resultantes de la inmovilización de FeNPs en soportes poliméricos es de crucial importancia para comprender los procesos involucrados en la remoción de contaminantes acuosos. En este trabajo, se presenta la caracterización de NCs de FeNPs inmovilizadas en quitosano (QS) por medio de microscopía electrónica de barrido con microanálisis dispersivo de energía (SEM-EDS), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

**Síntesis de NCs.** En líneas generales, los NCs fueron sintetizados por coagulación de una suspensión de FeNPs (NSTAR, Nanoiron s.r.o.) en 10 g L<sup>-1</sup> de QS en ácido acético 1% v/v bajo burbujeo de N<sub>2</sub>. Dicha suspensión fue agregada por goteo en NaOH 0,5 M para la formación de esferas. Las esferas se mantuvieron por 24 h en NaOH para su endurecimiento, y fueron preservadas en agua milliQ desoxigenada hasta su uso.

Se exploró el uso de carboximetilcelulosa (CMC) como dispersante y estabilizante químico, así como también el efecto del peso molecular del QS en la reactividad y estabilidad mecánica de los NCs, haciendo uso diferenciado de QS de peso molecular medio (QSM) y alto (QSA).

#### Técnicas de caracterización aplicadas

**SEM-EDS.** Se utilizó esta técnica para observar la estructura de los NCs. Las muestras fueron secadas y metalizadas previamente a la medición para obtener un mejor contraste de imagen. Además se les realizó un mapeo por medio de SEM-EDS para análisis de distribución elemental de C, O y Fe.

**DRX.** Se confeccionaron difractogramas para identificar las fases cristalinas presentes en los NCs. Las muestras fueron secadas al vacío y posteriormente molidas, ambas etapas de forma previa a la medición.

**FTIR.** Se prepararon films de las FeNPs sobre un cristal de reflectancia total atenuada (ATR) para analizar su interacción con los polímeros del soporte (QS y CMC). Se realizaron espectros infrarrojos con el objetivo de estudiar la interacción superficial entre los polímeros y las FeNPs mediante la evaluación de los corrimientos de picos característicos en los polímeros.

#### Resultados

**SEM-EDS.** Se obtuvieron esferas milimétricas con aglomerados micrométricos de FeNPs aleatoriamente distribuidos, que mantuvieron una estructura esferoidal similar a la observada cuando se encontraban húmedos. Los NCs sintetizados a partir de QSM-CMC y QSA mostraron una mayor dispersión de brillos de electrones secundarios en su superficie atribuible a una mejor distribución de las FeNPs, comparados con los sintetizados únicamente a partir de QSM.

**DRX.** Los NCs sintetizados a partir de QSM-CMC y QSA preservaron la fase  $\alpha$ -Fe como fase dominante, permitiendo identificar además la presencia de magnetita y/o maghemita que no pudieron ser diferenciadas.

**FTIR.** Los espectros infrarrojos mostraron corrimientos en las bandas correspondientes a los grupos O-H, C-N y N-H del QS y CO<sub>2</sub><sup>-</sup> de CMC, indicando un fuerte anclaje superficial de ambos sobre la superficie de las FeNPs.

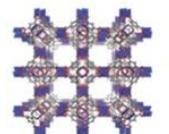
**Palabras Clave:** nanocompuestos, nanopartículas de hierro cerovalente, quitosano.

#### Referencias

1. Tesh, S. J. y Scott, T. B. Adv. Mater., Vol. 26, 6056–6068, 2014.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020



### Estudio del dopaje de nanopartículas CaO con Ag mediante DRX

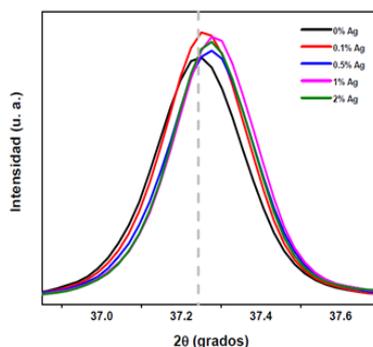
Haydee Y. López<sup>1,2</sup>, Claudia M. López<sup>2</sup>, María Hernández<sup>1</sup>, Francisco Hernández<sup>1</sup> y Elia M. Muzquiz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Ciencia y Tecnología de Alimentos, México. <sup>2</sup>Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, México. [vajaira.lp@gmail.com](mailto:vajaira.lp@gmail.com)

Las nanopartículas de óxido de calcio han recibido una considerable atención por sus inusuales propiedades y sus potenciales aplicaciones en diversos campos, algunas de las muchas aplicaciones son como catalizador, agente antimicrobiano, absorbente y administrador de fármacos [1]. Dichas nanopartículas tienen bajas propiedades antimicrobianas debido a lo cual su utilización se ha visto limitada. Una alternativa para incrementar esta propiedad es dopar el CaO con Ag.

Este trabajo consistió en sintetizar nanopartículas de CaO dopadas con Ag por el método sol-gel; con el objetivo de incrementar, a través del dopaje, las propiedades antimicrobianas del CaO. La síntesis de las nanopartículas se realizó por el método de sol-gel, específicamente por método citrato, la formación del gel se logró con la combinación de soluciones de sales metálicas inorgánicas (nitratos de calcio y plata) y ácido cítrico disueltas en agua en condiciones controladas de temperatura y pH. Las muestras obtenidas se analizaron mediante DRX con dos objetivos: corroborar la formación de la fase de CaO con las condiciones de síntesis propuesta y analizar los datos de difracción para evidenciar el dopaje del CaO con Ag mediante esta técnica.

Mediante DRX se corroboró la formación de la fase de CaO sin la presencia de fases secundarias, tales como Ag metálica u óxidos de Ag, tanto en las nanopartículas de CaO sin dopar como en las dopadas con diferentes porcentajes de Ag [2]. Además, con los datos obtenidos con esta técnica fue posible determinar que la incorporación de los átomos de Ca por Ag se realizó de manera sustitucional en la estructura del CaO, al presentarse un desplazamiento hacia la derecha en los patrones de difracción como se observa en la Figura 1 [3].



**Figura 1.** Vista magnificada del pico (2 0 0) de las muestras dopadas y sin dopar

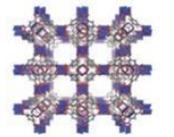
Utilizando el método citrato fue posible obtener nanopartículas de CaO sin dopar y dopadas con diferentes porcentajes de Ag, además los datos de DRX permitieron evidenciar que el dopaje del CaO se realizó de manera efectiva mediante la síntesis propuesta.

**Palabras Clave:** óxido de calcio, nanopartículas, dopaje sustitucional.

- [1] Marquis, G., Ramasamy, B., Banwarilal, S., & Munusamy, A. P. (2016). Evaluation of antibacterial activity of plant mediated CaO nanoparticles using *Cissus quadrangularis* extract. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 155, 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2015.12.013>.
- [2] Mathew, X., Ju, H., Castillo, M. P., Ch, M., & Moreno, O. P. (2016). Growth and characterization of nanocrystalline PbS : Li thin films. *Superlattices and Microstructures*, 98, 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.08.032>.
- [3] Isik, M., & Gasanly, N. M. (2019). Gd-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and thermoluminescence properties. *Journal of Luminescence*, 207, 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.022>.



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

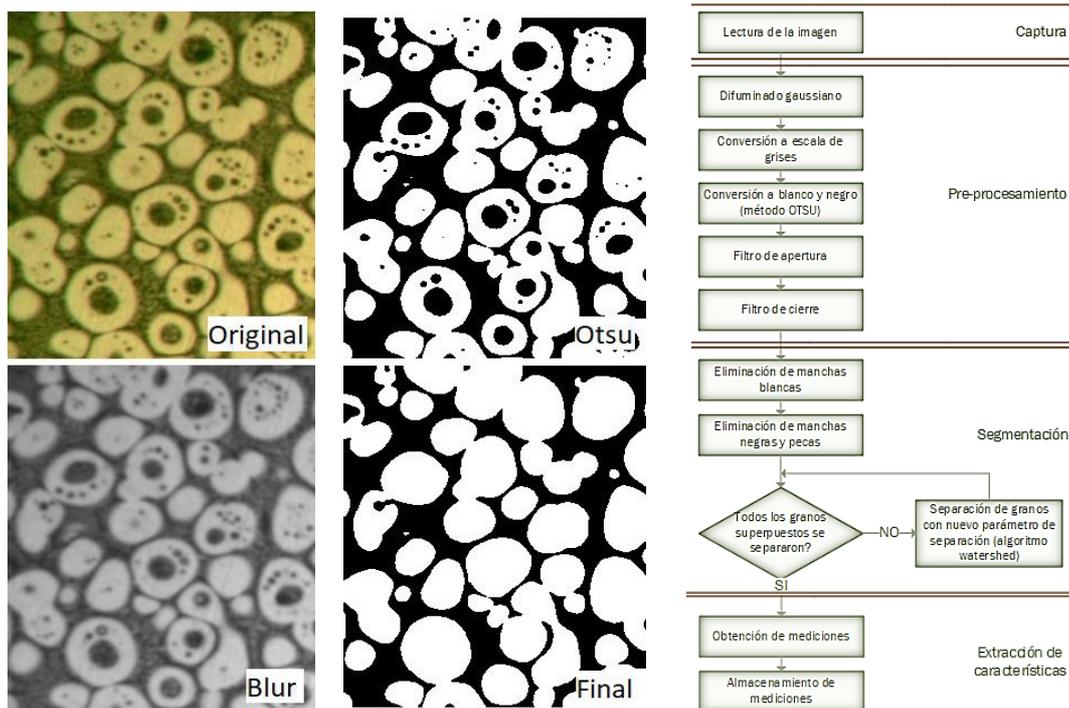


### Análisis de estructuras globulares mediante un algoritmo de procesamiento de imágenes semi-automático

Santos Vanesa<sup>1</sup>, Fabián Favret<sup>1,2</sup>, Juan de Dios Benitez<sup>1,2</sup>, Mario Rosenberger<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería y Ciencias de la Producción-Universidad Gastón Dachary. <sup>2</sup> Centro de Investigación en Tecnologías de la Información y Comunicaciones (C.I.T.I.C.). <sup>3</sup>Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET – UNaM [rmario@fceqyn.unam.edu.ar](mailto:rmario@fceqyn.unam.edu.ar)

Se busca automatizar la medición de granos en microestructuras de la aleación ZA27 de tipo globular, provenientes de procesamiento en estado semi-sólido, centrado en el procesamiento de imágenes digitales, para obtener una imagen que permita la correcta distinción entre las fases del material y, además, elimine la fase oscura contenida dentro de grandes porciones de fase clara. Se partió de probetas de la aleación desbastadas y pulidas mecánicamente (hasta diamante de 1  $\mu\text{m}$ ) finalizando con ataque con ácido nítrico diluido, se usó microscopía óptica para las micrografías. El procesamiento consistió en la aplicación de filtros y algoritmos adaptados usando el lenguaje de programación Python dentro del framework PyCharm, haciendo uso de la librería OpenCv. En la Figura 1 se muestra una secuencia de imágenes en 4 etapas del procesamiento y el diagrama del proceso completo.



**Figura 1.** Imagen original y resultado final, más 2 etapas intermedias del procesamiento de imágenes.

La imagen etiquetada “Blur” muestra la aplicación de un filtro gaussiano Blur que disminuye el ruido y a la vez permite la transformación de la imagen a escala de grises. La imagen etiquetada “Otsu” visualiza una binarización por el método Otsu con umbral adaptativo por histograma. La imagen “final” se obtuvo luego de: calcular el centroide de los pixeles que tuvieran el mismo color, se calculó su área, se rellenó de color blanco aquellos conjuntos de pixeles cuyo centroide sea negro y cuya área sea menor a un umbral definido por el usuario (así se eliminaron las pequeñas manchas de fase oscura).

**Palabras Clave:** Procesamiento de imágenes, Microestructuras de materiales, Filtros de imágenes.

**Referencias y agradecimientos:** Al Ing. Wilky Desrosin por proveer las imágenes de la aleación ZA27. Financiamiento PICT. 2017-2494 (Rosenberger).



## CaracterizAR 2020 - Caracterización de Materiales 1er Encuentro Virtual 9 al 11 de Septiembre de 2020

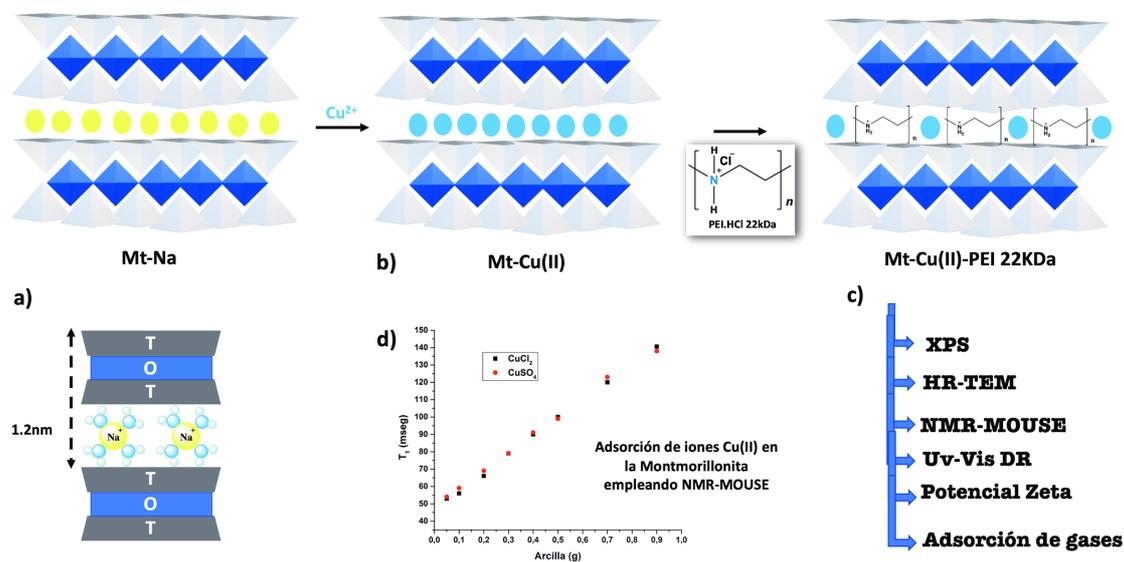


### Caracterización estructural de Montmorillonitas modificadas para su uso en catálisis ambiental

Ayelén F. Crespi<sup>1</sup>, Yamila Garro-Linck<sup>2</sup>, Gustavo A. Monti<sup>2</sup>, Agustín J. Byrne<sup>1</sup>, Rosa M. Torres Sánchez<sup>3</sup>,  
Antonia Infantes Molina<sup>4</sup> y Juan M. Lázaro Martínez<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>QUIMEFA-Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires. <sup>2</sup>IFEG-CONICET, Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. <sup>3</sup>CETMIC-CONICET, La Plata, Buenos Aires, Argentina. <sup>4</sup>Universidad de Málaga, España. [ayelencrespi@gmail.com](mailto:ayelencrespi@gmail.com)

Las montmorillonitas son un tipo de arcillas que presentan cationes intercambiables hidratados como son el sodio y el calcio en su espacio interlaminar. Esta capacidad de intercambio de dichos cationes nos permite llevar a cabo modificaciones en el espacio interlaminar y así otorgarle a la arcilla diferentes aplicaciones.<sup>1</sup> En este trabajo se llevó a cabo la modificación de una montmorillonita sódica con iones cobre(II) y el polímero catiónico lineal de polietilenimina bajo su forma de clorhidrato (PEI.HCl) de 22 kDa, para ser empleada en la degradación de contaminantes emergentes. Dicha arcilla modificada (Mt-Cu(II)-PEI) fue caracterizada empleando diferentes técnicas como son Resonancia Magnética Nuclear a campo bajo (NMR-MOUSE), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), Microscopía HR-TEM, Potencial Zeta, Reflectancia difusa UV-Visible (UV-Vis DR), Fluorescencia de Rayos-X y adsorción de gases. Mediante la utilización de estas técnicas de caracterización, tanto superficiales como de 'bulk', se pudieron evidenciar las modificaciones realizadas en la arcilla. Particularmente, trabajando con diferentes sales de cobre (como cloruro y sulfato) mediante RMN a campo bajo, no solo pudimos conocer el perfil de adsorción de cobre que presenta esta montmorillonita sino el lugar donde se depositan los iones cobre en la arcilla.



**Figura 1.** Estructura de la montmorillonita sódica (a), luego de su modificación con Cu(II) (b), posterior agregado del polímero catiónico y técnicas de caracterización empleadas (c). Perfil de adsorción de iones Cu(II) en la montmorillonita empleando NMR-MOUSE para diferentes sales de cobre (d).

**Palabras Clave:** Organoarcillas, NMR-MOUSE, Catálisis ambiental, iones cobre

#### Referencias:

1. Olivelli M, Gaddi G, Gamba M, Sánchez RMT, Lázaro-Martínez JM, Curutchet G. Thiabendazole adsorption on montmorillonite, octadecyltrimethylammonium- and Acremonium sp.-loaded products and their copper complexes. *Chem Eng J.* 2017, 320, 11-21.

Encuentro virtual sobre caracterización de materiales

Libro de Resúmenes CaracterizAR 2020 : 1er Encuentro virtual sobre caracterización de materiales / contribuciones de Gabriel Ibrahin Tovar ; compilado por Juan Manuel Lázaro Martínez ; editado por Juan Manuel Lázaro Martínez ... [et al.] ; ilustrado por Leonel Garro Linck. - 1a ed. - Villa Lynch : Melgris Jose Becerra Ruiz ; Ciudad Autónoma de Buenos Aires : Instituto de Química y Metabolismo del Fármaco (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Universidad de Buenos Aires), 2020.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

**ISBN 978-987-86-6400-2**

1. Ciencias Naturales. 2. Química. 3. Física Aplicada. I. Tovar, Gabriel Ibrahin, colab. II. Lázaro Martínez, Juan Manuel, comp. III. Garro Linck, Leonel, illus.

CDD 660.028

