



DOSMIL

23

XII CONGRESO ARGENTINO  
QUÍMICA ANALÍTICA  
San Juan • Argentina

# LIBRO DE RESÚMENES



Maratta, Ariel

XII Congreso Argentino de Química Analítica / Ariel Maratta ; compilación de Brian Carrizo ; Melisa Lepez ; Sebastian Carrera. - 1a ed. - San Juan : Universidad Nacional de San Juan. Facultad de Filosofía, Humanidades y Artes, 2023.

Libro digital, PDF

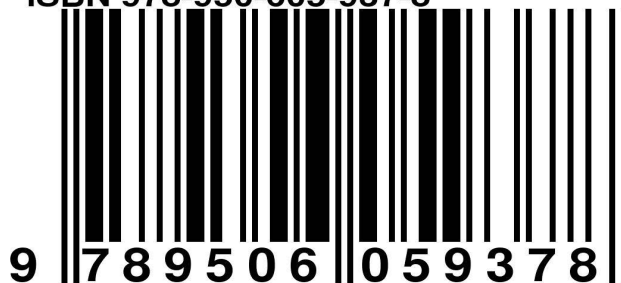
Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-950-605-937-8

1. Química. 2. Química Analítica. I. Carrizo, Brian, comp. II. Lepez, Melisa, comp. III. Carrera, Sebastian, comp. IV. Título.

CDD 543.007

ISBN 978-950-605-937-8





# CONFERENCIAS PLENARIAS





## Dr. José Luis Fernández Turiel

Geociencias Barcelona, GEO3BCN, CSIC,  
Barcelona, España

\* [jl.fernandez.turiel@gmail.com](mailto:jl.fernandez.turiel@gmail.com)

### Escombreras mineras como oportunidad para la captura de CO<sub>2</sub>.

Cuando analizamos el cambio climático desde la perspectiva geológica observamos una gran variabilidad a lo largo de la historia de la Tierra. Sin embargo, el clima se ha mantenido muy estable en los últimos 12.000 años, favoreciendo el desarrollo de nuestra civilización. No obstante, desde mediados del siglo XX se observa un incremento acelerado de la temperatura media global asociado al aumento de la concentración de los gases de efecto invernadero en la atmósfera, particularmente del CO<sub>2</sub>. Este aumento se vincula principalmente con los combustibles fósiles y algunas prácticas de uso del suelo, como la deforestación. Para combatir los posibles impactos del cambio climático se han propuesto a nivel internacional diversas estrategias de adaptación y de mitigación. En el Acuerdo de París de 2015 se propuso limitar el calentamiento global a un incremento de 1,5 °C sobre los valores preindustriales. Para alcanzar este objetivo, se ha propuesto llegar al cero neto de emisiones de CO<sub>2</sub> combinando su reducción y remoción.

En las estrategias de remoción, la meteorización incentivada de escombreras mineras representa una oportunidad que puede contribuir globalmente a la remoción del CO<sub>2</sub>. La meteorización incentivada consiste en acelerar el proceso natural de meteorización a décadas o incluso más rápido, de forma que su efecto se note a escala temporal humana. Las rocas máficas y ultramáficas son particularmente adecuadas para la meteorización incentivada por sus elevados contenidos de Ca y Mg. Estos materiales se pueden combinar con otros subproductos industriales (p. ej., cenizas y escorias de diversos procesos industriales) para crear tecnosoles aplicables en agricultura y reforestación, incluyendo la propia restauración minera. Cabe indicar que se producen 9-17 Gt escombreras/año con un potencial de secuestro de 1,1-4,5 Gt CO<sub>2</sub>/año<sup>(1)</sup>. Las escombreras mineras tienen además la particularidad de que el material se ha fragmentado por lo que la superficie reactiva aumenta y la meteorización se acelera. El objetivo de esta estrategia es remover el CO<sub>2</sub> atmosférico a través de la formación de minerales carbonatados estables durante largos períodos de tiempo (p. ej., calcita, dolomita y diversos carbonatos de Ca y Mg hidratados) o bien en forma de alcalinidad en agua subterránea que eventualmente puede ser transferida al mar. La meteorización incentivada puede también generar beneficios colaterales por el aporte de macro- y micronutrientes (p. ej., Mg, Ca, K, P, Mo, Cu, Fe), incremento del pH del suelo y la reducción de fertilizantes y pesticidas. Un factor limitante puede ser el contenido de elementos traza potencialmente tóxicos de las escombreras.

La química analítica es clave en la medición, seguimiento, información y verificación de la remoción de CO<sub>2</sub> en los proyectos de meteorización incentivada<sup>(2)</sup>. Sus métodos sólidos pueden avalar las decisiones que permitan madurar esta tecnología de emisiones negativas a gran escala en un campo de conocimiento con fuerte demanda. Finalmente, cabe indicar que los proyectos de meteorización incentivada deben contemplar la participación de la sociedad y el enlace con los objetivos de desarrollo sostenible, siguiendo los principios de la investigación e innovación responsable.

#### Referencias:

[1] Bullock, L. A. et al. (2021). *Front. Clim.* 3, 77. <https://doi.org/10.3389/fclim.2021.694175>

[2] Campbell et al. (2023) - *Measurements in Geochemical Carbon Dioxide Removal*. Heriot-Watt University. <https://doi.org/10.17861/2GE7-RE08>



## Dr. Omar Azzaroni

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas  
Teóricas y Aplicadas (INIFTA)  
CONICET - Universidad Nacional de La Plata - La  
Plata - Argentina

\* azzaroni@inifta.unlp.edu.ar

### Transistores de Efecto de Campo Basados en Grafeno: Conceptos Fundamentales, Diseño y Aplicaciones en Biosensado

Desde el descubrimiento y aislamiento del grafeno a partir del grafito en 2004, este material bidimensional ha demostrado un potencial para revolucionar numerosas áreas tecnológicas gracias a sus notables propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas y térmicas. La extraordinaria relación superficie-volumen del grafeno facilita la integración de una alta densidad de elementos de reconocimiento sobre la plataforma sensora. En este contexto, los biosensores basados en transistores de efecto campo (FETs) de grafeno que operan en solución han ganado mucha atención en el diagnóstico clínico debido a que son adecuados para detecciones en tiempo real, de alto rendimiento y altamente sensibles. Sin embargo, hasta la fecha, la mayoría de los esfuerzos de investigación en biosensores basados en FETs de grafeno (gFETs) se basan en la inmovilización de biomoléculas mediante métodos covalentes a la superficie de grafeno. Como se sabe, la unión covalente puede perturbar el plegamiento y la funcionalidad de la biomolécula nativa si participan grupos esenciales en la inmovilización y, además, la formación de enlaces covalentes puede inducir daño a la estructura  $sp^2$  del grafeno.

En esta presentación, describiremos nuevos enfoques hacia la construcción no covalente de novedosos biosensores ultrasensibles de gFET enzimáticos empleando "amplificadores de señal reactivos" como elementos clave acoplados al mecanismo de transducción. Mostraremos que la integración de procesos enzimáticos en gFETs a través de ensamblado electrostático les confiere una destacada especificidad hacia analitos específicos resultantes del reconocimiento biológico. Mostraremos que este enfoque ofrece conceptos de diseño innovadores para amplificar la señal bioelectrónica detectada y aumentando los límites de la sensibilidad interfacial en sensores FET de grafeno.

## Dr. Guillermo Schmeda-Hirschmann

Instituto de Química de Recursos Naturales,  
Universidad de Talca, 3480094 Talca, Chile,

\* schmeda@utalca.cl

### Diversidad química y bioactividad en variedades locales de porotos (*Phaseolus vulgaris* L.)

*Phaseolus vulgaris* L. es una leguminosa desarrollada como cultivo por sociedades precolombinas en América. En Sudamérica, se reconocen tres áreas de domesticación que originaron las "landraces" (variedades locales ecológicamente adaptadas) Nueva Granada, Perú y Chile. Se conoce muy poco sobre los metabolitos secundarios en los porotos nativos y el efecto de estos componentes en enzimas relacionadas con síndrome metabólico, capacidad antioxidante o actividad antiinflamatoria, entre otros. El objetivo de este trabajo ha sido caracterizar diferentes accesiones de la landrace Chile, comparando el contenido y composición en fenólicos y saponinas, tanto en porotos crudos como procesados (hervidos).

Otro autores:

#### Nina, N.

Instituto de Química de Recursos Naturales,  
Universidad de Talca,  
3480094 Talca, Chile.

#### Theoduloz, C.

Laboratorio de Cultivo Celular, Facultad de Ciencias de la Salud,  
Universidad de Talca,  
3480094 Talca, Chile.

#### Burgos-Edwards, A.

Centro de Estudios en Alimentos Procesados,  
3480094 Talca, Chile.

#### Miño, S.

Centro de Estudios en Alimentos Procesados,  
3480094 Talca, Chile.

#### Paillán, H.

Centro de Estudios en Alimentos Procesados,  
3480094 Talca, Chile.

#### Carrasco, B.

Centro de Estudios en Alimentos Procesados,  
3480094 Talca, Chile.

Se determinaron los contenidos de fenólicos totales (TP), proantocianidinas (TPA), antocianinas (TA), capacidad antioxidante mediante DPPH, FRAP, TEAC y ORAC y la inhibición de las enzimas  $\alpha$ -glucosidasa,  $\alpha$ -amilasa y lipasa pancreática, en extractos enriquecidos en metabolitos secundarios de porotos crudos y cocidos. Los fenólicos y saponinas presentes en las muestras se identificaron por HPLC-MS/MS y los compuestos mayoritarios se cuantificaron mediante curvas de calibración.

Los contenidos de diferentes grupos de metabolitos, perfiles químicos, capacidad antioxidante e inhibición de la  $\alpha$ -glucosidasa permitieron diferenciar las muestras en porotos con contenido alto y bajo de fenólicos y saponinas. La cocción disminuyó el contenido total de fenólicos y saponinas. Sin embargo, el contenido de algunos componentes se incrementa con la cocción, probablemente por liberación desde la matriz. Se determinaron correlaciones significativas entre TP y capacidad antioxidante así como entre algunas saponinas individuales e inhibición de la  $\alpha$ -glucosidasa<sup>1,2</sup>. Entre las muestras investigadas, sólo Pajarito y Negro inhibieron la COX-1 (64 y 87%) y COX-2 (85 y 70%) a 250  $\mu$ g/mL, respectivamente. La información obtenida en esta investigación posibilita una comparación con otras landraces de porotos sudamericanos y demuestra la necesidad de proteger el germoplasma nativo con propiedades únicas y diferenciales.

**Agradecimientos:** FONDECYT 1210076 y Proyecto Fortalecimiento al Desarrollo Científico de Centros Regionales-ANID cod R20F0001.

Referencias:[1] Nina, N., Theoduloz, C., Paillán, H., Jiménez-Aspee, F., Márquez, K., Schuster, K., Becker, L., Oellig, C., Frank, J., Schmeda-Hirschmann, G. (2023). J. Funct. Foods 104, 105513



## Dra. Paola Dugo

Department of Chemical, Biological, Pharmaceutical and Environmental Sciences.  
University of Messina, Messina, Italy.

\* [pdugo@unime.it](mailto:pdugo@unime.it)

### Exploiting multidimensional Liquid chromatography capabilities in natural products analysis.

Natural products, including plant extracts, are a rich source of bioactive molecules such as flavonoids, alkaloids, saponins, etc.

In general, liquid chromatography (LC) coupled with tandem mass spectrometry is the most widely used technique to study the phytochemical components of real samples. In some cases, one-dimensional (1D) approaches often do not provide the resolving power and selectivity needed for the analysis of these samples. Nowadays, one tool to overcome these limitations is the use of multidimensional chromatography (MD-LC). In particular, comprehensive two-dimensional liquid chromatography (LC $\times$ LC) is a powerful analytical method for the deep investigation of complex real-world samples. Specifically, LC $\times$ LC, involving the coupling of two or more orthogonal or quasi-orthogonal separation systems, is an interesting alternative capable, through its selectivity and sensitivity, to detect and discover minor bioactive components. The hyphenation to mass spectrometry, thanks to its improved identification capability, represents a third valuable dimension to the LC $\times$ LC technique.

The present contribution aims to illustrate the benefits of the novel LC $\times$ LC approaches used for separation of natural products samples. Specifically, RP $\times$ RP and HILIC $\times$ RP, in conjunction with the focusing modulation approach, have been successfully investigated. Notably, the employment of microLC in the first-dimension separation turned out to be a valuable approach for attaining repeatable and stable retention times. In addition, a quantification approach was carried out through external calibration curves and the method was validated yielding satisfactory LODs, LOQs, intraday and inter-day precision and recovery values. The developed approach is estimated as a valuable tool for the quali-quantitative study of healthy food, considering their great complexity and high dimensionality.

**Acknowledgment:** The authors are thankful to Shimadzu and Merck Life Science Corporations for the continuous support.

Otro autores:

**Katia Arena**

Department of Chemical, Biological, Pharmaceutical and Environmental Sciences,  
University of Messina, Messina, Italy.

**Francesco Cacciola**

Department of Biomedical, Dental, Morphological and Functional Imaging Sciences,  
University of Messina, Messina, Italy.

**Luigi Mondello**

Chromaleont s.r.l., c/o Department of Chemical, Biological, Pharmaceutical and Environmental Sciences,  
University of Messina, Messina, Italy.



## Dra. Fabiana Arduini

Department of Chemical Science and Technologies, University of Rome Tor Vergata. Via della Ricerca Scientifica, Rome, Italy .

\* fabiana.arduini@uniroma2.it

**Paper-based(bio)sensors: when an old and cost-effective material changes the features of the printed electrochemical device.**

As reported in my recent review entitled “Electrochemical paper-based devices: When the simple replacement of the support to print ecodesigned electrodes radically improves the features of the electrochemical devices” published in *Current Opinion in Electrochemistry SI: Emerging Opinions (2022)*<sup>1</sup>: “Paper-based electrochemical (bio)sensors have emerged as highly attractive analytical devices for their superior sustainable features, such as avoiding the use of polyester as support and the reduction of waste, being incinerated after use. However, paper-based electrochemical (bio)sensors have recently demonstrated further advantages, including the simple combination with vertical microfluidics and their use as a reservoir to deliver smart electrochemical (bio)sensors able to i) contain the reagents, ii) preconcentrate the target analyte, and iii) synthesize the nanomaterials inside the paper network. Furthermore, these devices have demonstrated their ability to overcome the limitations of the other printed electrochemical sensors in the measurement of entirely liquid samples by detecting the target analyte in the aerosol phase or solid sample, without the additional sampling system. These achievements highlight their valuable and varied advantages in the sensing sector”. In this plenary lecture, I will report on the roadmap research activity carried out in the last 8 years related to the development of paper-based electrochemical devices for delivering lab-on-a-chip on paper as well as sustainable tools for overcoming the limitation of polyester-ceramic based printed sensors<sup>2-9</sup>.

### Acknowledgements

Horizon Europe Reliance Project GA N. 101058570 and Lazio Innova E-CROME Project Grant ID: A0375-2020- 36563.

### References

- [1] F. Arduini. *Curr. Opin. Electrochem.* **2022**, 101090.
- [2] S. Cinti, D. Talarico, G. Palleschi, D. Moscone, F. Arduini. *Anal. Chim. Acta* **2016**, 919, 78-84.
- [3] S. Cinti, C. Minotti, D. Moscone, G. Palleschi, F. Arduini. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, 93, 46-51.
- [4] G. Scordo, D. Moscone, G. Palleschi, F. Arduini. *Sens. Actuat. B* **2018**, 258, 1015-1021.
- [5] S. Cinti, D. Moscone, F. Arduini. *Nat. Protoc.* **2019**, 14.8, 2437-2451.
- [6] N. Colozza, K. Kehe, G. Dionisi, T. Popp, A. Tsoutsouloupoulos, D. Steinritz, D. Moscone, F. Arduini. *Biosens. Bioelectron.* **2019**, 129, 15-23.
- [7] V. Caratelli, A. Ciampaglia, J. Guiducci, G. Sancesario, D. Moscone, F. Arduini. *Biosens. Bioelectron.* **2020**, 165, 112411.
- [8] N. Colozza, S. Tazzioli, A. Sassolini, L. Agosta, M.G. Di Monte, K. Hermansson, F. Arduini. *Anal. Chem.* **2021**, 93, 14369-14374.
- [9] V. Caratelli, E. Di Meo, N. Colozza, L. Fabiani, L. Fiore, D. Moscone, F. Arduini. *J. Mater. Chem. B.* **2022**, 10, 9021-9039.





## **Dra. Cristina Ramírez**

Departamento de Química y Bioquímica -  
CONICET - Universidad Nacional de Mar del Plata  
– Buenos Aires - Argentina

\* farmramirez@yahoo.com.ar

### **Cannabis medicinal: metodologías de extracción y análisis de formulaciones.**

La Ley 27350, recientemente aprobada por el Congreso Argentino, marca un hito al reconocer la necesidad de investigar la planta Cannabis sativa y su potencial aplicación en medicina. La ley encomienda al INTA y la ANMAT la tarea de investigar y proporcionar gratuitamente el aceite de Cannabis a pacientes con prescripción médica. Además, establece el Programa Nacional para el Estudio e Investigación del Uso Medicinal de la Planta de Cannabis, bajo la supervisión del Ministerio de Salud.

El Artículo 6 confiere a la autoridad de aplicación la facultad de garantizar el suministro de insumos para la investigación de la planta, ya sea mediante importación o producción estatal. Además, se autoriza el cultivo de Cannabis para fines de investigación médica y científica, a cargo del CONICET e INTA. Los pacientes también pueden obtener autorización para el cultivo, a través de familiares, terceros o organizaciones autorizadas.

El desafío principal radica en la utilización de aceites medicinales no controlados, careciendo de información sobre dosis, efectos y propiedades físicoquímicas. Sorprendentemente, un fármaco etnomedicinal con amplia actividad farmacológica y compuestos listados como estupefacientes no ha pasado por las fases clínicas I, II y III.

La inminente reglamentación de la Ley 27669 busca establecer un marco regulatorio para la producción, comercialización y uso medicinal de la planta de cannabis y sus derivados. Sin embargo, el mercado farmacéutico del cannabis todavía carece de rigurosidad científica en muchos aspectos.

El grupo de trabajo se enfoca en desarrollar métodos de extracción, cuantificación y formulación farmacéutica utilizando diferentes técnicas analíticas como HPLC-UV, GC-MS con metodología SIM, métodos colorimétricos entre otros. Además, realizan elaboración de formulaciones farmacéuticas y ensayos preclínicos "in vitro" e "in vivo". En el XII Congreso Argentino de Química Analítica 2023, se destacará la necesidad de rigor analítico al usar cannabis medicinal, dada la complejidad de la planta y sus matrices medicamentosas.

A portrait of Dr. Daniel Borges, a man with dark hair and a slight beard, wearing a dark blue shirt. The portrait is framed by a red and yellow hexagonal border. The background of the slide features a network of white dots connected by thin lines on a gold background.

## Dr. Daniel Borges

Universidade Federal de Santa Catarina, CFM -  
Chemistry Department, Florianópolis - SC, Brazil

\*daniel.borges@ufsc.br

## CHALLENGING SAMPLES? WE LOVE THEM! STRATEGIES FOR ELEMENTAL ANALYSIS USING ATOMIC SPECTROMETRY.

Atomic spectrometry techniques are now widely used and consolidated as standard tools for elemental quantification in virtually any kind of samples. However, the techniques, especially plasma-based ones such as inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), are known to be matrix-sensitive. This frequently leads to the adoption of fairly complex and time-consuming sample preparation strategies as an attempt to provide adequately digested samples for the instrument. Our group has been devoted to developing alternative strategies for the analysis of what is generally recognized as “complex samples”, which encompasses a series of analytical challenges that include the analysis of volatile elements, solid samples and organic solvents. Electrothermal vaporization / atomization has been extensively assessed as a tool for the introduction of solid samples either directly or as slurries, as will be further discussed. Examples include the analysis of coal, geological samples, ceramic catalysts, polymers and organic tissues for the quantification of analytes as diverse as rare earth elements and halogens. Direct solid analysis was proven feasible using ICP-MS and high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and it was considered an efficient tool for the quantitative analysis of a variety of elements, as will be discussed. Elemental speciation and fractionation analysis for Hg in multiphase oily sludge has also been carried out using mild extraction strategies and detection using either ICP-MS or atomic fluorescence spectrometry. The same assessment has been investigated using lab-made dielectric barrier discharge devices, which were miniaturized for the analysis of single drops with femtogram detection limits, as will be further discussed. Finally, the possibility of carrying out analyte-matrix separation based on photochemical vapor generation will be demonstrated, with applications that include the analysis of complex liquid samples, such as seawater, alcoholic beverages and acetic acid leachates obtained from oily sludge samples, based solely on a “dilute-and-shoot” approach, with minimum dilution factors. Overall, the examples should demonstrate that analytical challenges may be overcome with alternative sample introduction strategies and, quite often, minimum sample preparation.



## Dr. Ivan Špánik

Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

\* [ivan.spanik@stuba.sk](mailto:ivan.spanik@stuba.sk)

### The use of multidimensional gas chromatography in food authenticity assessment.

Food quality and authenticity is a permanent problem of food production. Authentic foods must have a defined origin and quality, and they must originate from precisely defined sources. An essential requirement of authentic food is that all food components must be in direct connection to vegetable or animal metabolism from which they originate. Considering that foods are challenging heterogeneous systems, which include complex mixtures of different molecular families with a wide range of molecules present at different concentration levels, it is necessary to use effective separation system to identify and determine selected authentication markers.

Multidimensional gas chromatography is a most effective analytical method used to analyse complex mixtures and samples. This technique is defined as separation performed at two GC columns. The purpose of such approach is the transfer a part of the sample or whole sample from the first (primary) column to the secondary column of different polarity and consequently employing different separation mechanisms. The multidimensional gas chromatography (MDGC) can be realized in two ways:

- a) only part of the sample is eluted into the second column (heart-cut MDGC).
- b) the separation takes place on two connected columns; the whole sample is gradually eluted by narrow intervals to the second column (comprehensive two-dimensional chromatography GCxGC).

The application of heart-cut MDGC is especially useful for enantiomer separation of chiral compounds presented in complicated matrices. On the contrary, GCxGC is well suited for profiling of organic compounds, since it provides the maximal available separation efficiency, improves signal sensitivity and simplifies identification procedure due to group-type patterns of homologous series in a chromatogram.

The applications of MDGC and GCxGC for authenticity assessment of alcoholic beverages and honey based on determination of enantiomeric ratios and VOC profiling will be discussed in details.

This project has received funding from Slovak Research and Development Agency under Contract No. APVV-21-0211.



## Dra. María Julia Culzoni

Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral – CONICET

\* juliaculzoni@gmail.com

**Avances recientes en el diseño de estrategias para la exaltación de señales espectroscópicas y su aplicación al desarrollo de métodos analíticos asistidos por quimiometría**

La generación de datos de orden superior a partir de técnicas espectroscópicas acopladas a estrategias de exaltación de las señales y su modelado quimiométrico permite desarrollar plataformas analíticas integrales para el análisis de muestras complejas. Entre las ventajas que proveen estas plataformas se pueden mencionar la minimización de pasos de tratamiento de muestra, la reducción (o eliminación) del uso de reactivos contaminantes, la cuantificación de analitos de interés en presencia de componentes inesperados y el incremento de la sensibilidad y la selectividad.

En esta conferencia se abordará la resolución de diferentes problemas analíticos complejos mediante la aplicación de estrategias de exaltación de señales espectroscópicas y modelado quimiométrico. En relación a las señales generadas mediante espectroscopia de fluorescencia, se discutirán estrategias relacionadas con la formación de micelas directas y la degradación mediada por luz en medio alcalino. Con respecto a las señales generadas mediante espectroscopia de absorbancia UV-Vis, se presentará el uso de nanoclusters de plata para la construcción de un nanosensor óptico activable por pH. Finalmente, a través del modelado de los datos, se discutirán los alcances de la quimiometría como herramienta para resolver múltiples analitos que se encuentran presentes en matrices alimenticias y biológicas de manera simultánea. Se hará hincapié en la generación de datos de orden superior (segundo y tercer orden), de manera de evaluar las ventajas que se obtienen al procesarlos con los algoritmos quimiométricos MCR-ALS, PARAFAC y U-PLS/RBL(RTL).

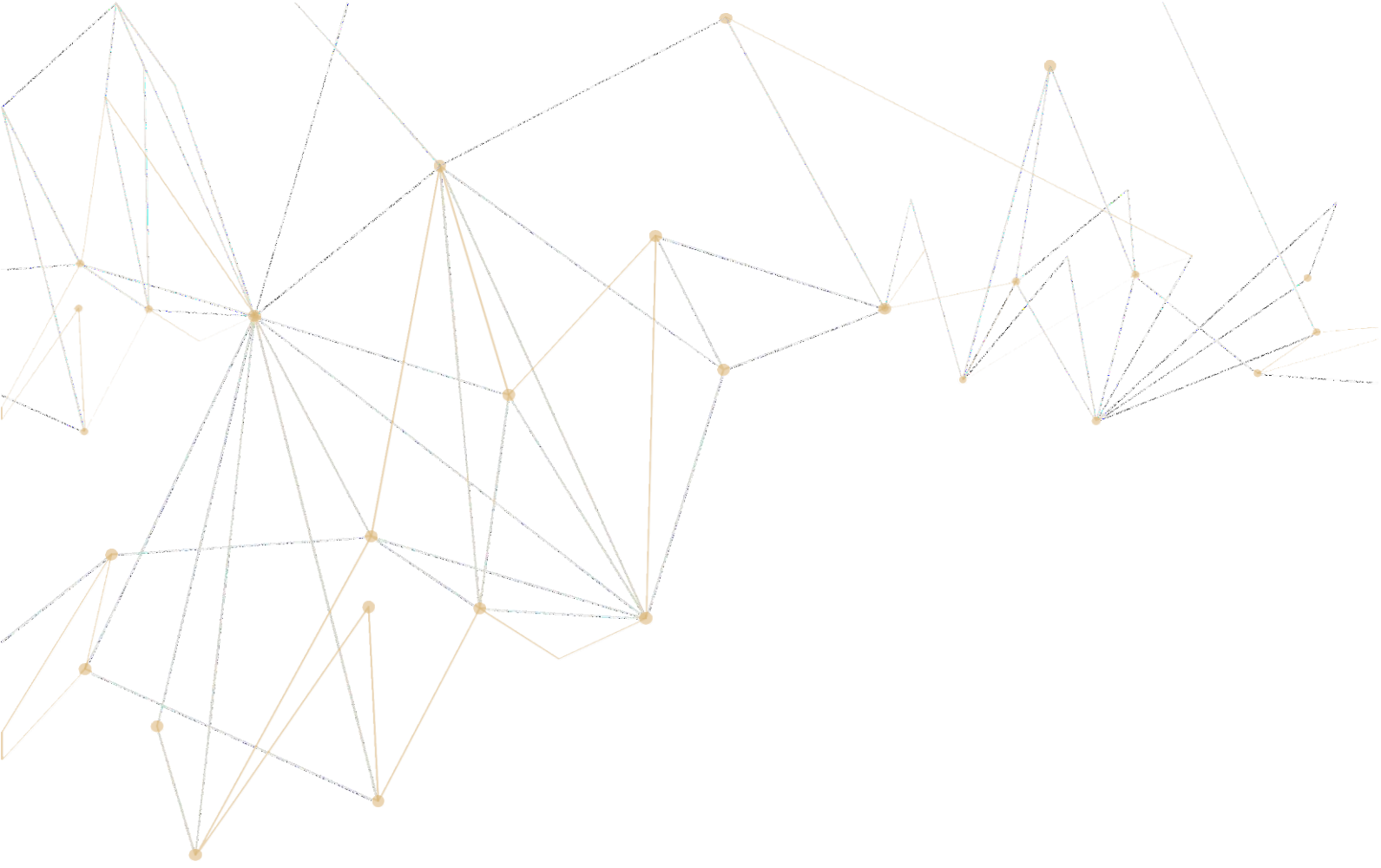
### Referencias:

Automatic generation of photochemically induced excitation-emission-kinetic four-way data for the highly selective determination of azinphos-methyl in fruit juices. M. Montemurro, G.G. Siano, M.J. Culzoni, H.C. Goicoechea. *Sens. Actuators B Chem.* 239 (2017) 397 - 404.

High-performance organized media-enhanced spectrofluorimetric determination of pirimiphos-methyl in maize. M. Montemurro, R. Brasca, M.J. Culzoni, H.C. Goicoechea. *Food Chem.* 278 (2019) 711 - 719.

High-throughput methotrexate sensing strategy based on a chemometrically assisted pH-switchable optical nanosensor. M. Montemurro, D.A. Uriarte, H.C. Goicoechea, S.E. Collins, M.J. Culzoni. *Sens. Actuators B Chem.* 378 (2023) 133217.

A micellar-enhanced fluorescence photoinduced four-way calibration method for the determination of multiclass pesticides in lemon juice. M. Antonio, M.R. Alcaraz, R.D. Falcone, M.J. Culzoni. *Analytica Chimica Acta* 1279 (2023) 341778



# CONFERENCIAS SEMIPLLENARIAS





## Dra. Carolina Acebal.

Instituto de Química del Sur, Departamento de Química, (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina, 8000

\* cacebal@uns.edu.ar

### Estrategias en extracción en fase sólida: tendencias en el desarrollo de adsorbentes

La extracción en fase sólida (SPE) es una de las técnicas de preparación de muestras más utilizada en química analítica debido a que es relativamente simple de implementar y automatizar, con bajo consumo de solvente, alta eficiencia de extracción y excelente tiempo de análisis<sup>1</sup>. A pesar de la disponibilidad de diversos adsorbentes comerciales para SPE, existe una constante búsqueda de nuevos materiales con el objetivo de mejorar la capacidad de extracción y la selectividad. En este sentido, el uso de nanopartículas como adsorbentes condujo al desarrollo de nuevas y diferentes aplicaciones analíticas. Particularmente, los nanomateriales de carbono han sido utilizados en el desarrollo de nuevos procedimientos analíticos con interesantes ventajas sobre los materiales adsorbentes convencionales. Por otro lado, el uso de polímeros de impresión molecular (MIPs) como adsorbentes ha permitido incrementar la selectividad del análisis y reducir los pasos necesarios para la preparación de la muestra, previos a la extracción en sí, disminuyendo los tiempos de análisis y el consumo de reactivos<sup>2</sup>. Asimismo, los materiales monolíticos porosos han ganado espacio en este campo debido a la amplia variedad de formas, tamaños y funcionalidad química<sup>3</sup>. Además, su alta permeabilidad permite llevar a cabo el procedimiento de extracción a menores presiones comparadas con las columnas empaquetadas con partículas, lo que resulta de gran interés para su aplicación en sistemas automáticos.

En los últimos años, ha habido una mayor concientización sobre la importancia del desarrollo de protocolos analíticos más amigables con el ambiente. En este sentido, las técnicas de SPE han evolucionado hacia el uso de menor cantidad de solventes y el reemplazo de solventes tóxicos por otros más ecológicos. Con respecto a los adsorbentes, los esfuerzos se han enfocado en el desarrollo y aplicación de nuevos materiales, con mayor capacidad de extracción. Recientemente, ha crecido el interés por el uso de bioadsorbentes, ya que presentan numerosos beneficios como disponibilidad a partir de fuentes renovables, baja toxicidad y biodegradabilidad<sup>4</sup>.

En esta presentación se discutirán los avances en el desarrollo de adsorbentes y bioadsorbentes para la extracción y preconcentración de contaminantes en matrices ambientales y alimenticias, con ejemplos concretos de este campo en constante desarrollo.

#### Referencias:

[1] Płotka-Wasyłka, J., Jatkowska, N., Paszkiewicz, M., Caban, M., Fares, M. Y., Dogan, A., ... & de la Guardia, M., *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, (2023) 117034.

[2] Janczura, M., Luliński, P., & Sobiech, M. *Materials*, 14(8) (2021) 1850.

[3] J. Masini, F. do Nascimento, R. Vitek, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29 (2021) e00112.

[4] N. Godage, E. Gionfriddo, *Anal. Chim. Acta* 1125 (2020) 187.

## Dr. Sebastián Robledo

Grupo de Electroanalítica (GEANA), Departamento de Química, FCEFQyN.

Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS)-UNRC-CONICET. Universidad Nacional de Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

\* srobledo@ing.unrc.edu.ar

**Avances en el desarrollo de sensores electroquímicos para la cuantificación de antioxidantes en matrices de interés alimenticio.**

En la conferencia semi plenaria se presentarán diversos métodos electroanalíticos aplicados en el campo de la química analítica. Se destacará el desarrollo de un método simple y confiable basado en la voltamperometría de onda cuadrada, que utiliza ultramicroelectrodos de carbono y platino, con el fin de determinar antioxidantes específicos en aceites de oliva comestibles. Además, se describirá un novedoso enfoque que combina la fusión de datos y la transformada wavelet discreta, mejorando así la precisión y reduciendo la dimensionalidad de los resultados obtenidos. También se abordarán métodos electroquímicos para cuantificar monoterpenos fenólicos en aceites esenciales, como el carvacrol en aceite de orégano y el timol en aceite de tomillo, mediante el uso de técnicas quimiométricas. Se presentará un avance adicional en la determinación de la taxifolina en aceite de maní a través de electrodos serigrafados. Por último, se discutirá la oxidación electroquímica del ácido cafeico en electrodos de carbono vítreo modificados con óxido de grafeno. Estos métodos ofrecen alternativas simples, rápidas, confiables y económicas para el análisis de compuestos químicos en diversas matrices alimentarias.



## Dr. Rodolfo. G. Wuilloud

Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo/Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), CONICET UNCUYO, Mendoza, Argentina.

\*rodolfowuilloud@gmail.com

### **Solventes avanzados y nanomateriales en técnicas de microextracción para la determinación y especiación de elementos traza.**

La preparación de muestras es un paso crucial para la determinación de elementos traza debido a su muy baja concentración y al potencial de verse gravemente afectado por los concomitantes que se producen en las muestras analizadas. Por lo tanto, para una determinación precisa y sensible de los elementos traza, normalmente se requiere un paso de preconcentración antes de su detección por diferentes técnicas instrumentales. Sin embargo, la toxicidad y la alta volatilidad de los disolventes orgánicos deben tenerse en cuenta cuando se utilizan en técnicas clásicas de extracción líquido-líquido (LLE) o extracción en fase sólida (SPE) para la preconcentración de elementos traza antes del análisis total o de especiación. Por otro lado, los métodos analíticos modernos se centran en el desarrollo de prácticas sencillas, sensibles y respetuosas con el medio ambiente que siguen los principios de la Química Verde (por ejemplo, sustitución de reactivos tóxicos, miniaturización y automatización).

Los solventes alternativos han ganado una atención creciente en los últimos años para la preparación de muestras, ya que pueden usarse en lugar de los solventes orgánicos clásicos que se consideran altamente tóxicos, volátiles e inflamables. El uso de solventes alternativos ha contribuido a desarrollar metodologías más simples, miniaturizadas, económicas y amigables con el medio ambiente para la determinación de elementos traza. Entre ellos, los líquidos iónicos, los tensioactivos y los disolventes eutécticos profundos se han aplicado cada vez más para la preparación de muestras en la determinación de elementos traza. En esta presentación se describirán las propiedades más relevantes y útiles de estos solventes junto con los materiales híbridos resultantes de su combinación con diferentes nanomateriales. Se discutirán diferentes ejemplos de su aplicación analítica para desarrollar técnicas avanzadas de





## Dr. Francisco Cecati

Instituto de Investigación en Tecnología Química-  
CONICET.

Universidad Nacional de San Juan, San Luis, Argentina.

\* fmcecati@gmail.com

### **Cuantificación de fitocannabinoides en vehículos lipídicos de origen vegetal: Avances en métodos de microextracción robustos y confiables.**

El desarrollo de técnicas de extracción y métodos analíticos para la cuantificación de cannabinoides en aceites de cannabis medicinal es un aspecto fundamental en la actualidad debido al progreso de la industria, la circulación de diversos preparados artesanales y la creciente demanda de productos que ofrezcan seguridad y eficacia a los usuarios.

En Argentina, el autocultivo sigue siendo una alternativa utilizada por muchas personas para obtener sus aceites de cannabis, a la espera de la reglamentación de la ley industrial sobre cáñamo y cannabis medicinal. La aplicación de métodos de extracción y análisis son de vital importancia en la investigación científica y la práctica clínica, ya que permiten obtener datos precisos sobre la composición y concentración de cannabinoides presentes en los aceites de cannabis, lo que a su vez facilita la optimización de los tratamientos y la reducción de posibles efectos secundarios. Estos avances permiten además realizar una evaluación de la composición de preparados de cannabis en territorio, tomando en consideración diversos factores de elaboración, ambientales y de cultivo que influyen significativamente en la estandarización de procesos y concentración de cannabinoides en el preparado final.

En esta conferencia se presentará el desarrollo de un método de microextracción, sencillo, rápido, económico y robusto para la cuantificación de fitocannabinoides en aceites de uso terapéutico. Procedimiento de validación en aceite de oliva y de sésamo a partir de disoluciones de cristales y extractos concentrados de CBD. Perfiles y rango



## Dra. Rocío Ríos-Reina

Área de Nutrición y Bromatología, Fac. Farmacia,  
Univ. Sevilla, C/P. García González no. 2, Sevilla,  
Spain, E-41012.

\* rrios5@us.es

### El potencial del *spectralprint* en la caracterización y autenticación de alimentos: aplicaciones en vinos y vinagres de alta calidad

A lo largo de los años, se ha producido una tendencia creciente hacia las llamadas huellas dactilares alimentarias, que ofrecen un gran potencial en lo que respecta a la caracterización, la identidad y la verificación de la autenticidad de los alimentos ya que, como las huellas humanas para cada persona, estas son únicas para cada muestra<sup>1</sup>. Para ello se requiere del enfoque no dirigido, el cual es aún un reto en el campo alimentario<sup>2</sup>. En este contexto, las técnicas espectroscópicas en combinación con técnicas quimiométricas, pueden proporcionar mucha información a partir de una sola medida de forma instantánea, y considerar tanto la contribución individual como las interacciones de los distintos componentes químicos de una muestra. Así, la forma espectral de una muestra, obtenida en condiciones instrumentales concretas, puede interpretarse como una huella dactilar en sí misma, o en este caso concreto obtenida por técnicas espectrales, una huella espectral, pasando por tanto del término en inglés *fingerprint* al nuevo término propuesto *spectralprint*. Este término se podría definir como "la identificación inequívoca de una muestra basada en el uso de variables espectrales continuas -longitudes de onda- en condiciones instrumentales y de muestra conocidas, utilizando uno o varios instrumentos espectroscópicos, cuya interpretación requiere un adecuado análisis multivariante realizado mediante herramientas quimiométricas". La investigación potencial de múltiples objetivos a partir de varios métodos analíticos espectroscópicos aplicando la huella espectral alimentaria no dirigida se ha implementado ampliamente en estudios de productos de alta calidad. Especialmente en el caso de los vinos y sus productos derivados, los vinagres de vino, este enfoque ha sido clave para resolver los problemas relacionados con la autenticación y el control de calidad de estos productos que se exige en algunos países. De hecho, se ha observado un aumento en el número de publicaciones sobre la huella espectral de vinos y vinagres ha ido ido creciendo a lo largo de los años<sup>1,3,4</sup>.

Por ello, este presente trabajo se enfoca en proporcionar una breve revisión de las técnicas espectroscópicas más comúnmente utilizadas en la caracterización, autenticación y control de calidad del vino y el vinagre de vino, destacando la creciente tendencia hacia el análisis no dirigido mediante plataformas espectroscópicas para obtener lo que se conoce como "huella dactilar" y resaltándose la sinergia con enfoques quimiométricos como métodos analíticos rápidos para abordar desafíos analíticos complejos. Además, se discute un cambio crítico en la terminología, pasando de "huella dactilar" a "huella espectral" y se proporciona una comprensión sólida de las ventajas y desventajas de las técnicas espectroscópicas más utilizadas para obtener dicha huella espectral en vinos y vinagres. Por otro lado, se aborda el progreso en el procesamiento y modelización de datos, junto con las últimas herramientas y estrategias quimiométricas para una mejor explotación de los datos espectroscópicos obtenidos con instrumentación moderna. Finalmente, se discuten brevemente los trabajos más relevantes que aplican estas técnicas a la clasificación, autenticación y caracterización de vinos y vinagres, así como se anticipan futuras innovaciones en el análisis de vinos y vinagres de vino.

#### Referencias:

[1] Ríos-Reina R, Camiña J M, Callejón R M, Azcarate S M. Spectralprint techniques for wine and vinegar characterization, authentication and quality control: Advances and projections. Trends in Analytical Chemistry 134 (2021) 116121.

[2] Creydt M., Fischer M., Food authentication in real-life: how to link nontargeted approaches with routine analytics? Electrophoresis (2020) 1-15.

[3] Bevin C J, Fergusson A J, Perry W B, Janik L J, Cozzolino D. Development of a rapid "fingerprinting" system for wine authenticity by mid-infrared spectroscopy, J. Agric. Food Chem. 54 (2006) 9713-9718.

[4] Saurina J. Characterization of wines using compositional profiles and chemometrics, Trends Anal. Chem. 29 (2010) 234-245.



## Dra. Natalia Pacioni

Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Orgánica, Córdoba, Argentina, X5000HUA  
Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET

\*n.lpacioni@unc.edu.ar

### ESTRATEGIAS ANALÍTICAS ORIENTADAS A LA DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METALICÁS EN MUESTRAS AMBIENTALES.

Las extraordinarias propiedades de las nanopartículas metálicas (**MNP**) las han convertido en excelentes candidatas para diversas aplicaciones, entre otras: biomédicas, electrónicas, ópticas y catalíticas. En consecuencia, también se ha incrementado su incorporación en productos comerciales, razón por lo que se pronóstica mayor cantidad de desechos que las contengan y, por consiguiente, mayor probabilidad de acumulación en aire, agua, suelos y en diversos organismos.<sup>1,2</sup> En consonancia, la necesidad de procedimientos analíticos, en particular para el análisis cuantitativo, que sean confiables para el estudio de las **MNP** en el ambiente es un pre-requisito para poder estimar los riesgos asociados. Así, el desarrollo de metodologías analíticas adecuadas para **MNP** en un claro objetivo de la “metrología analítica para nanomateriales” ya que por las particularidades que presentan como muestra bajo análisis, se las considera analitos especiales.<sup>3</sup>

En esta presentación se mostrarán los avances obtenidos en nuestro grupo de investigación hacia el desarrollo de metodologías analíticas para la diferenciación y cuantificación de distintas **MNP**.<sup>4-8</sup> Estas estrategias se fundamentan en que las interacciones específicas y/o selectivas entre el nanomaterial y determinadas sondas moleculares o supramoleculares inducen cambios en las propiedades fotofísicas de los sistemas interactuantes, permitiendo la detección por técnicas espectroscópicas de absorción y de luminiscencia.

**Agradecimientos:** Se agradece el financiamiento de entidades como CONICET, ANPCyT y SECyT-UNC que han permitido realizar estas investigaciones.

#### Referencias:

- [1] Grassian V, Haes A, Mudunkotuwa I *et al.*, Environ. Sci.: Nano, 3 (2016) 15.
- [2] Bundschuh M, Filser J, Lüderwald S, *et al.*, Environm. Sci. Eur.,30 (2018) 6.
- [3] Pacioni NL, Metrology for Metal Nanoparticles en: Martínez L, Kharissova O, Kharisov B, (eds) Handbook of Ecomaterials. Springer, Cham. 2018.
- [4] Pacioni NL, Veglia AV, Sensors Act. B, 228 (2016) 557.
- [5] Núñez RN, Veglia AV, Pacioni NL, Microchem. J., 141 (2018)110.
- [6] Molina Torres MA, Pachón Gómez EM, Fernández MA, Veglia AV, Pacioni NL, J. Mol. Liq. 284 (2019) 110.
- [7] Molina Torres MA, Veglia AV, Pacioni NL, Microchem. J., 160 (2021) 105645.
- [8] Núñez RN, Veglia AV, Pacioni NL, RSC Adv. 12 (2022) 26550



## Dr. Agustín Acquaviva

LIDMA (Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos), Facultad de Cs. Exactas, UNLP, La Plata, Buenos Aires, Argentina, 1900.

\*aacquaviva@quimica.unlp.edu.ar

### RELEVANCIA Y CRECIMIENTO DE 2D-LC EN QUÍMICA ANALÍTICA. APLICACIÓN AL ANÁLISIS DE MUESTRAS COMPLEJAS.

Durante los últimos años se viene incrementando el uso de la cromatografía líquida bidimensional (2D-LC), proponiéndose métodos separativos en distintas industrias, y es ampliamente estudiada en el ámbito académico, campos en los cuales los requisitos analíticos son cada vez más exigentes. El desafío actual en los laboratorios de investigación y desarrollo (I+D) y los de control de calidad (QC) radica en obtener la máxima cantidad de información de las muestras. Los desarrollos analíticos unidimensionales (1D) actuales, aun usando columnas de alta eficiencia y en gradientes de elución, tiene limitaciones en la cantidad de picos separables, e inclusive si consideramos los grandes avances de los sistemas de detección, como por ejemplo la espectrometría de masas (MS). Sin embargo, las separaciones en 2D-LC también son una valiosa opción para muestras que no son inherentemente complejas, pero que contienen varios analitos difíciles de separar (ejemplo, muestras con pares de enantiómeros diferentes mediante la combinación de columnas quirales y aquirales).<sup>1</sup>

Existen varios modos o formas de llevar a cabo 2D-LC, empleando instrumentación comercial o adaptado para tal fin, como el modo de "corte-selectivo" (LC-LC) y el "completo" (LCxLC). Además, existen diferentes formas en las que se puede configurar la instrumentación, que contemplan al uso de válvula de muestreo entre la 1D y la 2D. En 2D-LC muchos conceptos básicos han sido, y continúan siendo evaluados y optimizados, tales como complementariedad de los modos de separación, el problema de incompatibilidad entre fases móviles, entre otros. Actualmente existen tecnologías disponibles comercialmente e instrumental convencional que pueden utilizarse para incrementar la versatilidad y mejorar las separaciones bidimensionales.<sup>2</sup>

En cuanto al concepto de optimización y aplicación descriptas en el presente trabajo nos hemos centrado en metodologías LCxLC, y siguiendo la premisa fundamental de lograr una alta capacidad de picos, que permitan identificar patrones con alta reproducibilidad. Se describirán los desarrollos realizados en nuestra institución en esta línea metodológica de gran potencial analítico: 1) la relevancia cromatográfica de incluir a través de un acople "T" una bomba divisora de flujo a la salida del eluyente de la 1D para regular el sub-muestreo a la 2D.<sup>3</sup> 2) los distintos campos de aplicación a muestras reales, como miel<sup>4</sup> y cannabis. Y 3) la implementación metodológica de una separación QuiralxAquiral de pesticidas<sup>5</sup> y otra de amino ácidos<sup>4</sup>.

Otros autores:

**Cecilia Castells**

LIDMA (Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos), Facultad de Cs. Exactas, UNLP, La Plata, Buenos Aires, Argentina, 1900

Referencias:

[1] M.E. León- González, N. Rosales- Conrado, L.V. Pérez- Arribas, V. Guillén- Casla, Biomed. Chromatogr., 28, 59-83 (2014)

[2] B.W.J. Pirok, D. Stoll, and P.J. Schoenmakers, Anal. Chem. 91, 240-263 (2019).

[3] M. Filgueira, Y. Huang, K. Witt, C. Castells, P.W. Carr, Anal. Chem., 83, 9531-9539 (2011).

[4] A. Acquaviva, G. Siano, P. Quintas, M. Filgueiras, C. Castells, J. of Chromatography A, 1614, 15, (2020)

[5] M. Diaz Merino, A. Acquaviva, J.M. Padro, C. Castells, J. Chromatography A, 1673 (2022)



# PONENCIAS ORALES



## Modernización de metodologías analíticas empleadas en el control del proceso de conversión a $UO_2$ Proyecto NPU-Dioxitek S.A

**Bresina, E.<sup>a\*</sup>, Ferrayoli, C.<sup>b</sup>, Spahn, G.<sup>b</sup>,**

<sup>a</sup>Dioxitek S.A/GEMP-CNEA, Córdoba, Córdoba, Argentina, X5001FJF <sup>b</sup>CEPROCOR,  
Sta María de Punilla, Córdoba, Argentina, X5164

\* e-mail: fbresina@dioxitek.com.ar

*“A characteristic of good science is good data”<sup>1</sup>*

Dioxitek S.A. es la única empresa argentina que, mediante el proceso purificación y de conversión a dióxido de uranio ( $UO_2$ ), realizado en su Planta de Producción (PPUO<sub>2</sub>) en Córdoba, produce polvo de  $UO_2$  de pureza nuclear grado cerámico. Éste se utiliza para la fabricación de elementos combustibles para las tres centrales nucleares argentinas. El proyecto Nueva Planta de Uranio<sup>2</sup> (NPU) involucra el diseño, construcción, puesta en servicio y puesta en marcha de una nueva instalación de conversión, en Formosa. Todo el proceso de conversión y el producto final se controlan mediante determinaciones de parámetros químicos y físicos en sendos laboratorios del Dpto Caracterización y Ensayos de PPUO<sub>2</sub>. El proyecto NPU contempla la construcción de un laboratorio químico, un laboratorio físico y un laboratorio ambiental.



Uno de los principales objetivos, en el proyecto “de los laboratorios” de la Planta de Conversión Formosa (PCF), es la *modernización de la metodología analítica*. Para poder cumplimentar este objetivo clave, se construyó el Laboratorio de Modernización de Metodología Analítica (LaMMA) en PPUO<sub>2</sub>.

En contraposición al modelo habitual de trabajo en un laboratorio analítico y, en este caso particular, uno perteneciente a una instalación del ciclo del combustible nuclear, se planificó este proyecto empleando algunas de las herramientas de Calidad Analítica por Diseño<sup>3</sup> (**Analytical Quality by Design, AQbD**) para garantizar la fiabilidad y precisión de los resultados obtenidos en los procesos analíticos seleccionados. De acuerdo con las directrices<sup>4</sup> de cumplimiento de IAEA y a los requerimientos establecidos por Producción, se plantearon el cálculo de la **incertidumbre objetivo**<sup>5</sup> y algunos valores objetivo de características de desempeño de los métodos analíticos.

Una planificación innovadora e integral para laboratorios analíticos de control permite una mejora continua en el proceso productivo. El cálculo de incertidumbres objetivo establece criterios de aceptación o rechazo en la validación de métodos analíticos y cumple con el criterio de adecuación al uso. Esta “ingeniería inversa” permite entender y controlar, con antelación a su aplicación práctica, los parámetros de desempeño del método, las características del instrumental utilizado, los materiales de referencia, los analistas, el ambiente de trabajo, entre otros factores, que pueden afectar los resultados analíticos.

<sup>1</sup> Snee, Ron. (2015). Using Quality by Design to Improve Manufacturing. GxP Lifeline.

<sup>2</sup> <https://dioxitek.com.ar/npu/>

<sup>3</sup> Thorsten Verch *et al.* The AAPS Journal (2022) 24: 34

<sup>4</sup> <https://nucleus.iaea.org/sites/connect/ITVpublic/SitePages/Home.aspx>

<sup>5</sup> R. Bettencourt da Silva, A. Williams (Eds), Eurachem/CITAC Guide: Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement, (1st ed. 2015). Disponible en [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)

## Electroquímica del analgésico paracetamol. Desarrollo de métodos electroanalíticos para su dosaje en medicamentos

**J. A. CABAS<sup>a\*</sup>, A. BONETTO<sup>a</sup>, M. A. ZON<sup>a</sup>, R. D. ALANIZ<sup>a</sup>, G. D. PIERINI<sup>a</sup>, H. FERNANDEZ<sup>a</sup>, F. J. AREVALO<sup>a</sup>, A. M. GRANERO<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Universidad Nacional de Río Cuarto. Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS, UNRC-CONICET),  
Río Cuarto, Córdoba, Argentina.  
\*e-mail: jcabas@exa.unrc.edu.ar

**Introducción:** El paracetamol (PAR) es un fármaco analgésico y antipirético, ampliamente utilizado para tratar un número variable de enfermedades, tales como fiebre, resfriado, dolor muscular y, recientemente, para el tratamiento del SARS-COVID-19<sup>1</sup>. Dada su importancia e impacto en la química clínica, es necesario la detección de PAR y, por lo tanto, el desarrollo de nuevos métodos para su determinación. Así, surge como propuesta, el desarrollo de métodos electroanalíticos alternativos a las convencionales como lo son las técnicas cromatográficas<sup>2</sup> y espectroscópicas<sup>3</sup>. En este trabajo se estudió el mecanismo de reacción electroquímica y propiedades superficiales (adsorción) de PAR y su determinación utilizando electrodos de carbono vítreo (CV) y CV modificados con una dispersión de un nanomaterial carbonoso tubular y Nafion (CV/NMCT-NF). Se realizó la optimización de los diferentes parámetros mediante diseño experimental<sup>4</sup>. Para la generación de la dispersión de NMCT-NF se utilizó un diseño de superficie de respuesta Box-Behnken, y para la optimización del potencial y el tiempo de acumulación de PAR se empleó un diseño central compuesto 2<sup>2</sup> + star (rotable).

**Resultados:** Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos: CV y sus diferentes modificaciones (electrodo de trabajo), alambre de Pt (contra-electrodo) y Ag/AgCl<sub>KCl-SAT</sub> (electrodo de referencia). Las medidas se realizaron en soluciones amortiguadoras de citrato/fosfato 0,1 M, pH 5. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron las voltamperometrías cíclicas (VC) y de pulso diferencial (VPD) Se realizó el estudio del comportamiento electroquímico de PAR sobre CV, CV/NF, CV/NMCT y CV/NMCT-NF, encontrando que la dispersión de material carbonoso aumenta la respuesta en corriente y disminuye el sobrepotencial de oxidación. Se llevó a cabo un estudio de las velocidades de barrido mediante VC de PAR con la configuración CV/NMCT-NF, y se determinó que el proceso tiene un control mixto (difusional y adsorptivo). El estudio del comportamiento de PAR en un amplio intervalo de pH confirmó la participación de protones en el mecanismo de oxidación. Como parámetros analíticos del sensor desarrollado, se obtuvieron un límite de detección de  $3 \times 10^{-8}$  M, un intervalo lineal entre  $5 \times 10^{-7}$  y  $5,12 \times 10^{-6}$  M, la repetitividad fue 5% y la reproducibilidad del 7%. Adicionalmente, se encontraron altas recuperaciones de PAR con el método propuesto en medicamentos comerciales, tales como Tafirol, Vitapyrena y QPLUS. Además, el sensor desarrollado se comparó satisfactoriamente con los resultados obtenidos por HPLC.

**Conclusiones:** La dispersión propuesta para la determinación de PAR, junto con herramientas quimiométricas permitió la determinación de PAR en muestras de medicamentos comerciales, con un excelente límite de detección y resultados reproducibles.

<sup>1</sup> Sestili P., Fimognari C., Front. Pharmacol. 11(2020)

<sup>2</sup> Pugajeva I., Rusko J., Perkons I., Lundanes E., Bartkevics V., J. Pharm. Biomed. Anal. 133 (2017) 64.

<sup>3</sup> Attygalle A.B., Jariwala F.B., Pavlov J., Yang Z., Mahr J.A., Oviedo M., J. Pharm. Anal. 4 (2014) 166.

<sup>4</sup> Molina P.G., Zon M.A., Fernández H., Bol. Soc. Chil. Quím. 42 (1997) 465.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen a FONCYT, CONICET y SECyT/UNRC por los subsidios otorgados que permitieron llevar a cabo el presente trabajo. J. A. Cabas y A. Bonetto agradecen a CONICET las Becas Doctorales otorgadas.

## Desarrollo de un sensor sustentable para la determinación de clorofila en plantas de VID

**Ricardo Elia Dazat<sup>a</sup>, Carina V. González<sup>a</sup>, José M. Camiña<sup>b</sup>, María F. Silva<sup>a</sup>, Silvana M. Azcarate<sup>b</sup>, Federico J.V. Gómez<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Grupo de Química Analítica Verde, Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (GQAV-IBAM-CONICET) Chacras de Coria (5505), Mendoza, Argentina

<sup>b</sup>Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa CONICET, Instituto de Ciencias de La Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Santa Rosa, La Pampa, Argentina

Conocer la concentración de clorofila de un cultivo es un dato sumamente valioso debido a que es una medida que nos permite conocer el estado nutricional de las plantas. Las medidas de clorofila en el campo se realizan con equipamiento costoso que no suele estar al alcance de los productores medianos y pequeños<sup>1</sup>. En este sentido el objetivo de este trabajo fue desarrollar un sensor electroquímico sustentable y de bajo costo que, combinado con el tratamiento quimiométrico de los datos, permita la cuantificación de clorofila. Para esto se cultivaron 150 plantas de vid que fueron regadas con soluciones de distintas concentraciones de nitrógeno (N), los tratamientos fueron T1: Hogland completa, T2: -50% N, T3: 0% N y T4: +50% N. Para la extracción de clorofila, se obtuvieron muestras de discos de hojas de parra de 1 cm de diámetro con una broca, por triplicado para cada hoja, y se colocaron en viales de vidrio con 2 mL de etanol puro como solvente extractante y luego se calentó a 60 °C durante 50 minutos. Las muestras se midieron por el método tradicional mediante espectrofotómetro. Por otro lado, para realizar la medición electroquímica se colocó en las celdas (electrodos serigrafados de carbono 96x Dropsens) del potencióstato (Dropsens) portátil, 200 µL del extracto obtenido 1:10 de clorofila con buffer fosfato a pH 8,0, realizando mediciones por triplicado. Se realizó el análisis de la varianza (ANOVA) y la comparación de medias por el test de Tukey, con un nivel de significancia de 0,05. Valores de  $p < 0,05$  indicaron diferencias significativas entre los tratamientos estudiados. A partir de los voltamperogramas obtenidos y de las concentraciones de clorofila encontradas en las muestras, se realizó un análisis de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS). El conjunto de datos formados por un total de 1350 mediciones se dividió en una relación 70/30 en conjuntos de calibración/test, usando el algoritmo Kennard-Stone. Sobre el conjunto de calibración se evaluaron varios algoritmos de pre-procesado implementando métodos de corrección de dispersión (Variable Normal Estándar –SNV-), corrección de línea de base y primera y segunda derivadas (algoritmo Savitzky-Golay). Además, se evaluó la performance en la selección de variables mediante PLS por intervalos (i-PLS), importancia de las variables en la proyección (VIPs) y eliminación de variables no informativas (UVE)<sup>2</sup>. Los modelos de regresión construidos por PLS se evaluaron mediante parámetros estadísticos como coeficiente de determinación ( $R^2$  cv) y el error cuadrático medio de validación cruzada (RMSECV). La capacidad predictiva del modelo se evaluó mediante el uso del conjunto de test en términos de coeficiente de determinación para predicción ( $R^2$  pred), el error cuadrático medio de predicción (RMSEP) y la relación entre el error estándar de predicción y la desviación estándar de las muestras (REP), para cada pre-procesado o combinación de ellos con su correspondiente número de variables latentes (LVs). El mejor modelo presentó 6 variables latentes y se obtuvieron valores óptimos de RMSEP (0,52%), REP (0,43%) y  $R^2$  (0,928). De esta manera, se logró obtener un método potente, simple, efectivo y de bajo costo para la cuantificación analítica de clorofila en plantas de vid.

<sup>1</sup> Silvana M. Azcarate, Ricardo Elia Dazat, Jose M. Camiña, María Fernanda Silva, Federico J.V. Gomez. Food Control 140 (2022) 109144.

<sup>2</sup> Gomes A, Azcarate SM, Gonçalves Dias Diniz PH, Douglas de Sousa Fernandes D, Veras G, Food Chemistry 370 (2021) 131072.



## Nanopartículas de oro conjugadas a proteína como herramienta de detección de vesículas extracelulares mediante Microscopía Electrónica de Transmisión

**Fagúndez, Pablo<sup>a</sup>, Li Calzi, Marco<sup>b</sup>, Olivera, Álvaro<sup>c</sup>, Méndez, Eduardo<sup>d</sup>, Tosar, Juan Pablo<sup>a,b</sup>.**

<sup>a</sup> Unidad de Bioquímica Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay, 11400.

<sup>b</sup> Laboratorio de Genómica Funcional, Instituto Pasteur de Montevideo, Montevideo, Uruguay, 11400.

<sup>c</sup> Laboratorio de Alta Resolución, Centro Universitario Regional Este, Universidad de la República, Rocha, Uruguay, 27000.

<sup>d</sup> Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay, 11400.

\* e-mail: pfagundez@fcien.edu.uy

Las nanopartículas de oro (AuNPs) como sistema de detección han sido empleadas desde hace décadas en el campo del bioanálisis, especialmente en inmunoensayos. En este trabajo, con base en técnicas que hemos desarrollado para optimizar la síntesis de AuNPs bioconjugadas a proteínas<sup>1</sup>, se llevó a cabo la inmovilización de proteína A/G sobre AuNPs, para su empleo como agentes de detección de vesículas extracelulares (EVs) en un inmunoensayo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las EVs se obtuvieron de sobrenadante de medio de cultivo, fueron incubadas con anticuerpos dirigidos contra tetraspaninas de superficie (CD9/CD81) y purificadas mediante cromatografía de exclusión molecular. El inmunoensayo se realizó sobre grillas de cobre, optimizándose los tiempos de incubación y de bloqueo. Como controles se emplearon AuNPs modificadas con seroalbúmina bovina (BSA) y EVs incubadas con anticuerpo irrelevante. Se analizó un promedio de 100 imágenes TEM ( $\approx 200$  EVs en total) para cada condición mediante el software Digital Micrograph, contando el número de EVs marcadas y no marcadas, así como el número de AuNPs asociadas a cada EV. Los resultados mostraron que cuando se empleó anticuerpo anti-CD9, el 40% de la EVs registraron marca, mientras que cuando se empleó anticuerpo anti-CD81 se observó marca en el 26 % de las EVs. Para los controles empleando AuNP/BSA el nivel de marca fue del 3 %. Similares resultados se obtuvieron analizando las EVs mediante técnicas ortogonales a saber, citometría de flujo (nanoFCM) y sensado interferométrico de partícula única (NanoView).

Adicionalmente, con estos resultados se plantea la hipótesis de emplear estas AuNP/AG en la mejora de la cuantificación de EVs mediante MRPS (Microfluidic Resistive Pulse Sensing), considerando que el aumento en el diámetro hidrodinámico ocasionado por la unión de las AuNPs permita registrar de forma específica parte de la población de EVs que se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica ( $\approx 70$  nm).

<sup>1</sup>Fagúndez, P., Botasini, S., Tosar, J. P., & Méndez, E. (2021). Systematic process evaluation of the conjugation of proteins to gold nanoparticles. *Heliyon*, 7(6).

## Determinación de Mn(II) en vino empleando nanopartículas de plata y fluorescencia en fase sólida

Acosta, Mariano<sup>1</sup>, Vargas, Ignacio Alejandro<sup>2</sup>, Torres Deluigi, María<sup>1,3</sup>, Fernández, Liliana P.<sup>1,2</sup>, Talio, María C<sup>\*1</sup>.

<sup>1</sup> INQUISAL, CCT-San Luis, Av. Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina.

<sup>2</sup>Área de Química Analítica. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco y Pedernera. 5700 – San Luis. Argentina.

<sup>3</sup>LABMEM, Universidad Nacional de San Luis, Av. Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina.  
E-mail: mctalio@unsl.edu.ar; mcarolinatalio@gmail.com

El vino, bebida nacional de Argentina (Ley 26.870/13), posee una matriz altamente compleja debido a la gran cantidad de compuestos que lo componen, siendo todas estas sustancias las que le confieren sus propiedades organolépticas únicas. Entre los componentes inorgánicos, Manganeseo (Mn) es un metal de transición esencial para la salud humana y se encuentra implicado en el metabolismo de aminoácidos, lípidos y carbohidratos; también interviene a nivel de sistema nervioso y en la formación del tejido conectivo y óseo<sup>1</sup>. En el presente trabajo se propone una nueva metodología para la cuantificación de Mn(II) en muestras vitivinícolas. Para ello se utilizaron nanopartículas de plata (AgNPs) y fluorescencia en fase sólida. Las AgNPs se obtuvieron a partir de reducción de una solución de nitrato de plata con ácido cítrico mediante síntesis sonoquímica<sup>2,3</sup>. Posteriormente, las nanopartículas fueron derivatizadas con el tensoactivo aniónico dodecilsulfato de sodio (SDS) y se mantuvieron en reposo, al abrigo de la luz. SDS-AgNPs se colocaron sobre distintos soportes (papel de filtro, PF) y cintas de carbón para poder realizar el análisis microscópico por microscopía electrónica de barrido, técnica que permitió además conocer la composición y los descriptores de forma de la nanopartículas sintetizadas, para su posterior empleo mediante fluorescencia molecular. Los sistemas (muestra, buffer y metal) fueron filtrados a través del PF preacondicionado con AgNPs y Mn(II) fue cuantificado mediante fluorescencia en fase sólida ( $\lambda_{exc} = 460 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{em} = 502 \text{ nm}$ ). Se estudiaron y optimizaron las variables experimentales que influyen en la etapa separativa y determinativa: tiempo de inmersión del PF en la solución de NPs, naturaleza y concentración del agente tensoactivo, pH y concentración del buffer. En condiciones óptimas de trabajo, se obtuvo un LOD de  $0,064 \mu\text{g L}^{-1}$  y un LOQ de  $0,194 \mu\text{g L}^{-1}$ . La metodología fue aplicada a la determinación de trazas de Mn(II) en muestras de vino procedentes en la región centro-oeste de Argentina, hallándose concentraciones del metal en el orden de las ppb que cumplen con los límites máximos permitidos por la legislación argentina. La validación se realizó mediante ICP-MS con resultados satisfactorios. La metodología propuesta constituye una alternativa adecuada, económica y ambientalmente amigable para el monitoreo del metal y control de calidad de vinos, presentado además ventajas operativas y de sensibilidad respecto a los métodos convencionales.

<sup>1</sup>Z. Hao Deng, A. Zhang, Z. Wei Yang, Y. Li Zhong, J. Mu, F. Wang, Y. Xin Liu, J. Jie Zhang, Y. Lin Fang. A Human Health Risk Assessment of Trace Elements Present in Chinese Wine. *Molecules* 24 (2019) 248.1.

<sup>2</sup>A. Almatroudi. Silver nanoparticles: synthesis, characterization and biomedical applications. *Open Life Sciences* 15 (2020) 819–839.

<sup>3</sup>H.E. Hansen, F. Seland, S. Sunde, O. S. Burheim & B.G. Pollet. Optimum scavenger concentrations for sonochemical nanoparticle synthesis. *Scientific Reports*. (2023) 13:6183.

## Separación enantiomérica de agroquímicos quirales mediante cromatografía de gases

**Frickel Critto, Emilia\*; Lancioni, Carlina; Castells, Cecilia**

LIDMA (Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CIC-PBA, La Plata, Buenos Aires, Argentina, 1900.

\* e-mail: emiliafrickel@gmail.com.ar

Entre los productos químicos de uso agrícola se encuentran los plaguicidas, los cuales, a su vez se clasifican de acuerdo a su función biocida. De todos ellos, los herbicidas y fungicidas son los más utilizados.

En el año 2021 se registraron en nuestro país, 445 principios activos empleados en formulaciones de agroquímicos, de los cuales alrededor de un 27% poseen al menos un centro quiral<sup>1</sup>. Con unas pocas excepciones, las formulaciones del mercado se comercializan como mezclas racémicas, es decir, conteniendo cada isómero en igual proporción. Cada uno de estos isómeros generalmente presenta diferente, actividad sobre el organismo blanco y toxicidad, en relación con el ambiente en el que se distribuye, luego de su aplicación como consecuencia de una serie de procesos que incluyen la absorción, volatilización, percolación, escorrentía, y adsorción. En consecuencia, disponer de métodos analíticos que permitan discriminar entre moléculas con especificidad enantiomérica es de suma importancia en el estudio y seguimiento de estos enantiómeros de manera individual. Entre los métodos de análisis enantioselectivos, los reportados con más frecuencia para el análisis de agroquímicos involucran la cromatografía de líquidos, sin embargo, dado que la cromatografía de gases (CG) no requiere el uso de solventes, en términos ambientales es una técnica más deseable. Además, la mayoría de los plaguicidas son volátiles o semivolátiles y relativamente termoestables por lo que esto no representa un obstáculo. No obstante, el principal impedimento para la elección de CG, reside en la limitada disponibilidad de columnas comerciales quirales.

En este sentido, el objetivo de este trabajo fue el de expandir la disponibilidad de columnas capilares quirales para el análisis de plaguicidas por CG. Basadas en esta premisa, se elaboraron mediante el método estático, siete columnas capilares de 250  $\mu\text{m}$  de diámetro interno, conteniendo como selectores quirales dos tipos de derivados de  $\beta$ -ciclodextrinas: heptakis(2,3-di-O-acetil-6-O-tert-butildimetilsilil)- $\beta$ -ciclodextrina y heptakis(2,3,6-tri-O-metil)- $\beta$ -ciclodextrina; y dos tipos de  $\gamma$ -ciclodextrinas: octakis(2,3-di-O-acetil-6-O-tertbutildimetilsilil)- $\gamma$ -ciclodextrina y octakis(2,6-di-O-pentil-3-O-butiril)- $\gamma$ -ciclodextrina. En cuanto a las matrices acquirales, se utilizaron (14%-cianopropilfenil)-86%-dimetilpolisiloxano (OV-1701) y (5%-fenil)-95%-dimetilpolisiloxano (SE-54), las cuales, aportan distintas polaridades a la columna fabricada. Los agroquímicos quirales propuestos para este estudio son plaguicidas volátiles o semi volátiles, utilizados en la práctica diaria de la agricultura, que pertenecen a diversas familias químicas. En caso de tratarse de plaguicidas polares con grupos carboxílicos y/o amino, se estudiaron tres tipos de derivatizaciones con el fin de incrementar la presión de vapor y mejorar las enantiorresoluciones.

Para realizar la comparación entre columnas, el criterio a seguir, fue el de mantener constantes las condiciones cromatográficas, y como resultado se encontró que la columna fabricada con el selector quiral, octakis(2,3-di-O-acetil-6-O-tertbutildimetilsilil)- $\gamma$ -ciclodextrina junto con la matriz acquiral OV-1701 proporcionó el mayor número de enantioseparaciones satisfactorias.

<sup>1</sup> SENASA. Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria. Senasa. Published 2021. <https://www.argentina.gob.ar/senasa>

## Extracción de hidrocarburos policíclicos aromáticos nitrados y oxigenados en muestras de té, yerba mate y hierbas aromáticas mediante solventes eutécticos naturales y determinación por UHPLCMS/MS

**Alejandro Mandelli<sup>a,b\*</sup>, Marcos Kaplan<sup>a</sup>, María Guiñez<sup>a,b</sup>, Soledad Cerutti<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Área de Química Analítica, Facultad de Química Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Laboratorio de Espectrometría de Masas, Bloque III, Ejército de los Andes 950, San Luis, San Luis, Argentina.

<sup>b</sup> Instituto de Química de San Luis (UNSL-CONICET CCT-San Luis), Laboratorio de Espectrometría de Masas, Bloque III, Ejército de los Andes 950, San Luis, San Luis, Argentina.

\*E-mail: alemandelli87@gmail.com

Los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos Nitrados (NPAHs) y Oxigenados (OPAHs) son liberados al ambiente por fuentes de emisión tanto naturales como antropogénicas, en virtud de sus características fisicoquímicas, ubicuidad, persistencia y especialmente por el elevado carácter tóxico (100.000 veces más mutagénicos y 10 veces más carcinogénicos que sus PAHs precursores), resulta importante su determinación y monitoreo en muestras en las que pueden estar presentes, como lo son los alimentos. La contaminación de alimentos con NPAHs y OPAHs puede ocurrir por transferencia directa desde los compartimentos ambientales (agua, suelo, aire) y/o durante procedimientos industriales o de manufactura. Las hierbas como el té (*Camellia sinensis*), yerba mate (*Ilex paraguariensis*) y aromáticas como la peperina (*Hedeoma multiflora*), cedrón (*Aloysia triphylla*), entre otras, son productos de consumo masivo a nivel mundial. Previo a su consumo, las hierbas se someten a procesos y/o tratamientos térmicos para la inactivación enzimática, microbiológica, control de humedad y conservación. El proceso de secado puede ser natural (acción de la radiación solar) o forzado (convección, tostado, sapecado, etc.), en este último la transferencia y/o formación in situ de NPAHs y OPAHs puede ser relevante <sup>1,2</sup>. Al momento en las matrices alimentarias de interés, no existe legislación específica para establecer los niveles tolerables de NPAHs y OPAHs, denotando la necesidad del desarrollo de metodologías analíticas para su control.

En el presente trabajo se presenta una metodología analítica para la extracción y preconcentración de los siguientes derivados de PAHs nitrados y oxigenados: 1-nitropireno, 2-nitrofluoreno, 3-nitrofluoranteno, 9-nitroantraceno, 5,12-naftacenoquinona, 9,10-antraquinona y 2-fluorencarboxaldehído en muestras de té, yerba mate y hierbas aromáticas mediante extracción líquido-líquido asistida con solventes eutécticos naturales de bajo punto de fusión (NADES), con la finalidad de lograr un proceso analítico sustentable, a través del uso estos solventes de bajo costo, síntesis sencilla y toxicidad menor o nula frente a otros solventes de extracción tradicionales. En este sentido, se evaluó la eficiencia en la extracción de NPAHs y OPAHs en las muestras de interés con diferentes NADES formados con ácido láctico, glucosa y agua (LGH); ácido cítrico, glicerol y agua (CGIH) y ácido láctico, glicerol y agua (LGIH); entre otros. Se aplicaron herramientas quimiométricas para la optimización de las variables que controlan el proceso de extracción, como relación estequiométrica y volumen de NADES, pH, masa de muestra, agitación, efecto de la temperatura, etcétera. El análisis se realizó por cromatografía líquida de ultra elevada resolución asociada a detección por espectrometría de masas en tándem, empleando ionización química a presión atmosférica, configurada en modo de polaridad positiva (UHPLC-APCI(+)-MS/MS). La aplicación de la metodología resultó satisfactoria, presentando recuperaciones por encima del 80% en todos los casos. El método alcanzado resultó sencillo, robusto, económico y amigable con el ambiente, como indican las métricas de verdor analítico aplicadas, brindando así, una herramienta valiosa para el control de contaminantes orgánicos persistentes en matrices de interés alimentario.

<sup>1</sup> Sadowska-Rociek A, & Surma M, Food Control, (2023) 109860.

<sup>2</sup> Deng W, et al, Food Chemistry, 352 (2021) 129331.

## Análisis multivariado del perfil mineral en muestras de *Aloysia Polystachya* de la provincia de Tucumán

Mangussi Agostina<sup>a,b</sup> \*, Rubio Carla<sup>b</sup> , Sales Adriana<sup>b</sup> , Azcarate Silvana<sup>c</sup> , Goicoechea Héctor<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Becaria doctoral CONICET.

<sup>b</sup>Instituto de Química Analítica, FBQF-UNT, San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina.

<sup>c</sup>Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNLPam. INCITAP-CONICET, Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

<sup>d</sup>LADAQ, FBCB, UNL, CONICET, ciudad de Santa Fe, Santa Fe, Argentina.

\*e-mail: agostinamangussi@gmail.com

Las hojas de la planta *Aloysia polystachya*, llamada popularmente burrito, se consumen en infusiones y decocciones por su efecto digestivo, carminativo y sedante<sup>1</sup>. Son escasos los reportes científicos del contenido mineral de esta planta, el cual podría verse afectado según su origen y zona de muestreo, produciendo un impacto negativo o positivo sobre la salud.

El objetivo del presente trabajo fue determinar y evaluar el contenido multielemental en plantas de burrito de Tucumán mediante distintos análisis quimiométricos. Para ello, se adquirieron 33 muestras de burrito, 22 naturales recolectadas de diferentes zonas de la provincia de Tucumán (centro, oeste, sur, noroeste y este) y 11 compradas en la capital. Se determinaron 11 elementos (Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Na, K, Li, Pb, Cd y As) mediante espectrometría de absorción y emisión atómica, previa digestión ácida asistida por microondas. Sobre el perfil mineral obtenido se realizaron análisis exploratorios que dieron información respecto a las agrupaciones, similitudes y diferencias de las muestras en base a las concentraciones de sus elementos<sup>2</sup>. Todos los cálculos estadísticos se hicieron en entorno Matlab y paquetes utilizando diferentes toolbox de acceso libre. Al aplicar el análisis de correlación entre todas las variables se determinaron 4 grupos. Un grupo con fuerte relación Ca-Li-Mg y moderada con P. Otro grupo con moderada relación Fe-Pb, un tercero con moderada relación Li-Cd y finalmente un grupo con moderada relación K-As.

Se realizó un Análisis de Componentes Principales (PCA), dando 4 PC que explicaron el 70,31% de la varianza total. PC1 presentó cargas elevadas de Ca y Li, PC2 de As, PC3 de Pb y PC4 de Na. Analizando los scores se determinaron similitudes entre muestras apreciándose cuatro agrupaciones: la primera representada por una muestra comprada, la segunda por 2 muestras naturales (zona oeste y centro), la tercera por una muestra natural (oeste) y una comprada y la cuarta por 5 muestras todas compradas. De la superposición de loadings y scores se relacionaron las cargas positivas y elevadas de Li y Ca con la primera agrupación de scores, la elevada carga de As con la segunda, cargas de Mg, Cd y P con la tercera mientras que las cargas negativas de Fe y Pb con la cuarta. Para evaluar la similitud entre muestras se usó el Análisis de Clúster (AC) a partir del cual se observaron 4 grupos: un grupo formado por muestras de zona este, otro por muestras del oeste, noroeste y varias compradas, un tercero constituido por muestras del sur y centro de la provincia y el cuarto conformado solo por muestras compradas.

Se pudo concluir que todas las técnicas fueron complementarias para establecer las principales diferencias entre las muestras de acuerdo a su perfil elemental, mostrando mayor similitud entre muestras compradas que entre muestras naturales y destacando una muestra del grupo de las compradas, por su elevado contenido de Li y Ca.

<sup>1</sup>Alonso J. y Desmarchelier. (2015). Plantas medicinales, bases científicas para su aplicación en atención primaria de la salud, 1a ed. CABA: Corpus Libros Médicos y Científicos. ISBN 978-987-1860-25-8.

<sup>2</sup>Cennet Karadas, Derya Kara (2012). Chemometric approach to evaluate trace metal concentrations in some spices and herbs. Food Chemistry. 130, 196-202.

Agradecimientos: Este trabajo fue realizado con la colaboración de la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de Tucumán, en el marco del proyecto PIUNT D754.

## Empleo de microondas en el tratamiento de macrófitas (*Stuckenia pectinata*) para la determinación de cadmio, plomo y cobre

María A. Neyertz<sup>a</sup> \*, Gustavo Silbestri<sup>a</sup>, Marcelo Pistonesi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000

\* e-mail: agusneyertz66@gmail.com

El deterioro de la calidad de los ambientes acuáticos es motivo de preocupación a nivel mundial desde hace varias décadas<sup>1</sup>. La cuenca del río Colorado es una cuenca hídrica interprovincial, que se extiende sobre las provincias de Mendoza, Neuquén, La Pampa, Río Negro y Buenos Aires. En este contexto, es fundamental el estudio de la calidad del agua del río Colorado en relación a las actividades antropogénicas que se desarrollan en la cuenca, consideradas potenciales fuentes de contaminación, tales como, urbanas, agrícolas, ganaderas, mineras e hidrocarburíferas<sup>2</sup>.

*Stuckenia pectinata* es una especie de macrófita acuática invasora de los canales de riego y canales de drenaje en la zona del Valle Inferior del Río Colorado y presenta un uso potencial como biomonitor de la contaminación de los cuerpos de agua por presencia de metales pesados<sup>1,3</sup>.

En este trabajo se desarrolló un método de digestión ácida acelerada por microondas, empleando el sistema CEM Discover Lab Mate, para el tratamiento de las muestras de macrófitas que permitió posteriormente la determinación de Cd, Pb, y Cu. El método desarrollado fue comparado con un método de digestión ácida convencional, empleando un digesor Digesdahl Hach (Figura 1). Como reactivos de digestión, se utilizó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95-97% m/m, HNO<sub>3</sub> 65% m/m y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v/v.

La determinación del contenido total de los metales, se llevó a cabo empleando Espectrometría de Absorción Atómica (AA) y Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

Se puede concluir que se ha desarrollado un protocolo experimental ecológico y eficiente, en comparación con el método de digestión convencional. El método de digestión propuesto permitió mejorar la eficiencia de extracción de todos los analitos. Asimismo, se logró reducir notablemente los tiempos de tratamiento a 2,5 min, comparado con el método tradicional (2 h). El contenido de metales en las muestras analizadas estuvo comprendido entre 0,18 - 2,46 mg/kg Cd, 2,67 - 7,27 mg/kg Pb y 6,90 - 98,0 mg/kg Cu.

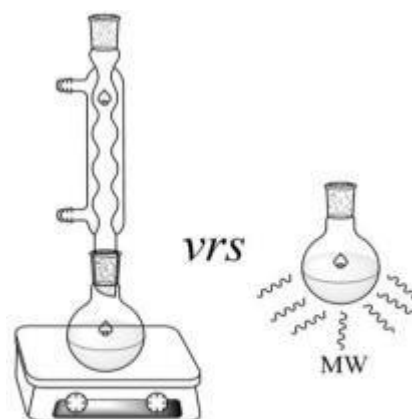


Figura 1: Esquema comparativo entre el método térmico convencional y el microondas.

<sup>1</sup>Peng K, Luo C, Lou L, Li X, Shen Z, Science of The Total Environment, 392 (2008) 22-29.

<sup>2</sup>Alcalde R, Programa Integral de Calidad de Aguas del Río Colorado, Comité Interjurisdiccional del Río Colorado, 2020.

<sup>3</sup>Bentivegna DJ, Tucac G, Fernandez OA, Revista Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, 51 (2019) 202-216.

## Análisis no destructivo mediante EDXRF de pasturas, reservas forrajeras y material foliar: Determinación de Mn y Zn

Silva, Javier<sup>a,b</sup>, Belluzzi Marcelo<sup>a,b</sup>, Bühl, Valery<sup>a</sup>, Pistón, Mariela<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Grupo de Análisis de Elementos Traza y Desarrollo de Estrategias Simples para Preparación de Muestras (GATPREM), Química Analítica (DEC), Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

<sup>b</sup>Programa de Posgrados de la Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

\* e-mail: jsilva@fq.edu.uy

El rol y la importancia de los minerales en la sanidad animal y sanidad foliar, y en particular de los denominados micronutrientes (Co, Cu, Mn, Zn y Se) es bien conocida, debido a que tanto su deficiencia como exceso están relacionados con cuadros de enfermedad tanto en animales como en vegetales. En el caso del ganado, los alimentos suministrados son la principal fuente de aporte de minerales, por lo tanto, disponer de información del contenido de estos en los diferentes tipos de alimento (pasturas, granos, raciones y reservas forrajeras) es de suma relevancia. Debido a lo anterior disponer de información sobre el contenido de minerales es de importancia ya que permite tomar acciones como ser la suplementación o fertilización.<sup>1,2</sup> Los métodos tradicionales que usualmente se llevan a cabo para la determinación analítica de elementos traza en matrices complejas como puede ser una pastura o cualquier material foliar requieren un pretratamiento de muestra, generalmente basado en digestiones vía húmeda con ácidos minerales, y frecuentemente con una digestión asistida por microondas. Posteriormente, la determinación se realiza mediante alguna técnica de espectrometría atómica.

### Objetivo

Explorar la aplicación de la espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (EDXRF) para la determinación de Mn y Zn en muestras de pasturas, reservas forrajeras y material foliar como una alternativa de análisis rápido sin pretratamiento de muestra.

EDXRF es una técnica espectroscópica no destructiva, multielemental que permite la determinación de la composición elemental cuali y cuantitativa de forma directa sobre la muestra sólida.

En una primera etapa, las muestras se secaron a 60°C por 48 horas y luego se realizó una molienda mediante un molino de cuchillos. Las muestras pulverizadas y secas se prensaron utilizando una prensa neumática de laboratorio de 20 bars generando pellets de 13 mm de diámetro. Las determinaciones analíticas fueron realizadas en un espectrómetro EDXRF Shimadzu EDX-7200, irradiando las muestras a 40 KeV con un colimador de 5 mm y en atmósfera de aire. La calibración (método de parámetros fundamentales) fue realizada utilizando material de referencia certificado de material vegetal (Embrapa – Brachiaria Brizantha cv). Adicionalmente, la veracidad fue evaluada mediante ensayos de recuperación sobre material de referencia certificado Apple Leaves (NIST Standard Reference Material 1515), que se colocaba en cada corrida de análisis de muestras, obteniéndose resultados de entre 97-101 % y 93-105 % para el Mn y Zn respectivamente. El método fue aplicado a la determinación de Mn y Zn en 10 muestras vegetales y los resultados fueron estadísticamente comparables a los obtenidos mediante digestión asistida por microondas y posterior determinación mediante FAAS.

### Conclusiones

Utilizando EDXRF fue posible determinar de forma rápida y sencilla Mn y Zn en muestras de origen vegetal, logrando de esta forma una reducción sensible de los costos, tiempos de análisis y estando en mejor acuerdo con los principios de la Química Analítica Verde.

<sup>1</sup>Hefnway, A.E.; Pérez, J.T., Archivos de Ciências Veterinárias e Zoologia da Uniapar, 11 (2008), 153-165.

<sup>2</sup>Zoppolo, R.; Fasiolo, C., Revista INIA, 47 (2016), 27-30. <http://www.ainfo.inia.uy/digital/bitstream/item/6397/1/Rev.INIA2016-No47-p.27-30.pdf> (Acceso 1 de junio de 2023).

### Agradecimientos

Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC) y PEDECIBA-Química. Los autores agradecen el acceso al Centro de Formación Integrada (CeFI), Facultad de Química, Universidad de la República.

## Estudio de la presencia de BP3, 4MBC y BPA en plasma. Desarrollo y comparación de métodos analíticos

**Carla M. Teglia<sup>a\*</sup>, Fabiana A. Gutierrez<sup>a</sup>, Ma. Julia Culzoni<sup>a</sup>, Ma. Laura Zenclussen<sup>b</sup>, Horacio Rodriguez<sup>b</sup>, Héctor C. Goicoechea<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, 3000, Santa Fe, Argentina

<sup>b</sup>Instituto de Salud y Ambiente del Litoral (ISAL, UNL-CONICET), Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral (UNL), Ciudad Universitaria, 3000 Santa Fe, Argentina

\* e-mail: carlategla@gmail.com.ar

En las últimas décadas, hemos tomado conciencia de los problemas que genera en la piel la exposición prolongada al sol, lo que generó la necesidad de contar con medidas preventivas, tales como la aplicación de una variedad de cremas y protectores solares. Los filtros UV presentes en estas formulaciones, benzofenona 3 (BP3) y 4- metilbencilideno-alcanfor (4MBC) pueden tener efectos negativos sobre otros aspectos de la salud a partir de determinadas concentraciones. Estudios previos<sup>1</sup> demostraron que BP3 promueve alteraciones endocrinas, por lo que resulta de suma importancia su monitoreo, con el fin de definir políticas públicas para fijar las concentraciones inocuas. Simultáneamente, se ha documentado que el uso de bisfenol A (BPA) en la producción de plásticos genera trazas del compuesto en los productos finales, siendo este un contaminante emergente.

En el presente trabajo, se desarrollaron dos métodos analíticos para la detección simultánea de BPA, BP3 y 4MBC en suero.

Por un lado, se desarrolló un método cromatográfico, con un tiempo de análisis final de 5 minutos, haciendo uso de herramientas quimiométricas para la cuantificación de los analitos de interés en presencia de compuestos del suero. En este sentido, se hizo uso de las características fluorescentes del BPA para mejorar su detección. La corrida se realizó en modo isocrático, con una fase móvil de agua:metanol (10:90), obteniéndose buenos parámetros de validación y límites de detección en el orden de los ng mL<sup>-1</sup>.

Por el otro, se desarrolló un sensor de óxido de grafeno (GO) reducido electroquímicamente con nanopartículas de oro (NpAu). Para optimizar la superficie sensora, se construyó un diseño Box Behnken en el que se evaluaron los factores intervinientes en la electrodeposición de las NpAu y reducción de GO. La determinación de los analitos se llevó a cabo mediante voltamperometría de pulso diferencial (DPV). Con el fin de analizar su factibilidad, los métodos se emplearon para analizar muestras de sueros de ratones expuestos a los analitos de interés, demostrándose su capacidad de cuantificación.

Por último, se realizó una comparación entre los métodos analíticos, analizando, no solo las características analíticas, sino su certificado verde, en concordancia con los principios de la química analítica verde y blanca.

<sup>1</sup>Clarisa G. Santamaria, Nicole Meyer, Anne Schumacher, Ma. Laura Zenclussen, Carla M. Teglia, Ma. Julia Culzoni, Ana C. Zenclussen, Horacio A. Rodriguez, Archives of Toxicology, 94 (2020) 2847-2859.





# SECCIÓN EQA

EDUCACIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA



## Estrategias para alcanzar aprendizajes significativos en instancias de evaluación final

**Balverdi Cecilia<sup>a\*</sup>, Chayle M. Luz<sup>a</sup>, Balverdi Pilar<sup>a</sup>, Marchisio Patricia<sup>a</sup>, Sales Adriana<sup>a</sup>**

Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. Ayacucho 471.  
San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina. CP 4000  
\*e-mail: cecilia.balverdi@fbqf.unt.edu.ar

Como docentes del ciclo básico en el nivel de educación superior, uno de los objetivos que perseguimos, es el de brindar a nuestros estudiantes experiencias de aprendizaje enriquecedoras y efectivas. Durante el cursado de la asignatura Química Analítica II se guía y acompaña a los estudiantes en su trayecto de formación, fomentando la participación activa en la construcción de sus aprendizajes. De esta forma se espera que logren promocionar la materia en forma directa o mediante examen final. Sin embargo, existe un porcentaje de estudiantes, que se vio incrementado post pandemia, que a pesar de haber tenido un rendimiento aceptable durante el cursado, al momento de acceder al examen final se inscriben pero no se presentan, o se presentan pero fracasan o simplemente dejan vencer la materia sin llegar a esta instancia. Motivados por ayudar a nuestros estudiantes a alcanzar el éxito en el examen final, se implementó un espacio de preparación previo, con el objetivo de brindar orientación y herramientas de gestión para el abordaje del estudio de los contenidos, para ayudar a disminuir la ansiedad y las inseguridades asociadas al examen final.

El espacio de acompañamiento para el examen se estructuró como un taller con encuentros presenciales de 2 horas de duración, donde se abordaron los principales ejes temáticos focalizando en aquellos contenidos fundamentales de cada unidad. Se utilizaron técnicas para organizar la información como cuadros sinópticos, mapas conceptuales, ideas principales y preguntas tipo. Se evaluó la efectividad de este espacio mediante un estudio observacional y por encuestas realizadas a los participantes, una al inicio y otra al final del taller.

La encuesta realizada al inicio de los encuentros arrojó que el 83% de los estudiantes iba a rendir la asignatura por primera vez, el 42% preparó anteriormente la materia sin llegar a presentarse al examen y la mayoría expresó haber estudiado entre el 25% y el 50% de los contenidos antes del taller. Indicaron que los temas que presentaron mayor dificultad para el estudio fueron los métodos electroquímicos, los radioquímicos y en menor proporción los métodos ópticos. En cuanto a los recursos de estudio utilizaron el libro de cátedra, el material audiovisual, la cartilla de laboratorio y apuntes propios. Ningún estudiante manifestó haber recurrido a los libros sugeridos por la cátedra. En cuanto al tiempo diario dedicado al estudio, el 40% empleó 4 horas, el 25% entre 2 y 3 horas, mientras que el resto indicó entre 5 y 7 horas. Las dificultades más destacadas fueron: la gestión del tiempo de estudio, la falta de concentración, las responsabilidades laborales y familiares. Ninguno indicó tener dificultades con la interpretación del lenguaje específico y la terminología de la materia. Los estudiantes consideraron al taller como una herramienta de gran utilidad para comprender de manera integradora los diferentes temas. Consideraron que la cantidad de encuentros fue adecuada y que se cumplieron los objetivos propuestos. Algunos sugirieron aumentar el número de encuentros para los temas más complejos y espaciarlos.

Se puede concluir que el taller es un espacio propicio para adquirir mayor seguridad al preparar el examen final. Se observó que los estudiantes que participaron del mismo se presentaron y aprobaron en las siguientes dos mesas.

## APRENDIZAJE BASADO EN PROBLEMAS (ABP): “RESOLUCIÓN DE UN PROBLEMA ANALÍTICO”

**Pamela Y. Quintas<sup>a,b</sup>, Daniela A. Ramirez<sup>a,c</sup>, Alicia N. Stocco<sup>a</sup>, Sandra Rodriguez<sup>a</sup>,  
Guadalupe Pinna, Daniela A. Locatelli<sup>a</sup>, Alejandra B. Camargo<sup>a,c\*</sup>**

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Luján de Cuyo, Mendoza, Argentina, 5528.

<sup>b</sup> Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), CONICET UNCUYO, Mendoza, Argentina, 5500.

<sup>c</sup> Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM), CONICET UNCUYO, Luján de Cuyo, Mendoza, Argentina, 5528.

\* e-mail: acamargo@fca.uncu.edu.ar

El espacio curricular Análisis Instrumental se imparte a estudiantes de segundo año de la Licenciatura en Bromatología de la Facultad de Ciencias Agrarias (FCA), Universidad Nacional de Cuyo (UNCUYO). Con la finalidad de motivar el aprendizaje y el pensamiento crítico, el equipo docente decidió implementar estrategias del ABP. A tal fin se propuso la realización de un “seminario” cuya construcción se fue realizando a lo largo del período de cursado. El objetivo de la actividad fue brindar a los/las estudiantes herramientas y estrategias para abordar de manera crítica y reflexiva los desafíos de un problema analítico orientado a la determinación de ciertos analitos de interés en una matriz alimentaria dada. Se propuso un enfoque centrado en el/la estudiante, que involucra la participación y el aprendizaje colaborativo. Se implementó el abordaje de problemas analíticos reales relacionados con la práctica profesional, como herramientas de enseñanza para proporcionar una experiencia contextualizada. Se espera que esta pedagogía activa promueva un aprendizaje más profundo y significativo de la Química Analítica Instrumental. Durante el proceso del ABP se siguieron los siguientes pasos: Los/as estudiantes trabajaron en grupos, cada uno de los cuales estuvo liderado por una docente y se abocó a la resolución de un problema analítico diferente. En cada encuentro se propuso explorar las diferentes etapas comunes para la resolución de un problema analítico. En este sentido, en una primera etapa se define claramente cuál es el problema a resolver para poder abordarlo de manera efectiva. En una segunda etapa, los/las estudiantes indagan la información analítica disponible: plan de muestreo, analitos, tipo de muestra, entre otros. Luego, se plantea y discuten distintas alternativas para el aislamiento, separación y/o detección de los analitos de interés. Se analizan los beneficios, las limitaciones, los costos y las posibles consecuencias de cada opción. En la cuarta etapa, se busca identificar la más viable y efectiva para resolver el problema y finalmente, los/las estudiantes deben interpretar y comparar en base a la legislación bromatológica vigente los resultados obtenidos y niveles reportados por diferentes autores. Para concluir el seminario se elaboró un informe escrito y una presentación oral.

La realización de dicho seminario permitió que los/as estudiantes aprendan cómo aplicar el pensamiento crítico y analítico, así como desarrollar las habilidades de toma de decisiones. Además, se destaca la importancia de la colaboración y el trabajo en equipo que implicó llevar adelante el seminario, donde los/las estudiantes pudieron discutir ideas, plantear preguntas y compartir diferentes enfoques para resolver los problemas planteados. Finalmente, esto les permitió acercarse a su futura práctica profesional. Durante la puesta en común, los estudiantes manifestaron su amplia satisfacción y entusiasmo con la propuesta didáctica empleada.

## Análisis analítico y fisicoquímico del sistema $I_{2(g)} / I_{2(s)}$ mediante método de imágenes.

**Carrone, Guillermo Alejandro<sup>a\*</sup>, Jimenez, Federico Gabriel<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> IIIA, San Martín, Buenos Aires, Argentina, CP:1650

\* e-mail: carroneguillermo@gmail.com

En este trabajo se muestra como herramienta de medición la utilización de métodos de imágenes adquiridas por teléfonos celulares, método analítico basado en espectroscopía de absorción molecular, permitiendo obtener una gran cantidad de datos para luego ser empleados en el análisis de diversos sistemas y posibilitando al estudiante, abordar una amplia variedad de conceptos estadísticos, físicos y químicos, de una forma sencilla, rápida y económica. En este caso el método es empleado para realizar el estudio del proceso de sublimación. El experimento consiste en obtener imágenes de muestras donde se encuentra presente el equilibrio  $I_{2(g)} / I_{2(s)}$ , a diferentes temperaturas, pudiéndose determinar la absorbancia de la muestra contenida en un tubo de hemólisis, debido a la absorción de luz, dada por el yodo gaseoso, en la región que detecta el canal verde de la cámara. A partir de los valores de absorbancia y temperatura de la muestra, es posible determinar la entalpía de sublimación del yodo molecular.<sup>1</sup> Debido a la obtención de una gran cantidad de datos, con una alta resolución espacial, es posible realizar diversos tipos de análisis, ya sea estadísticos o fisicoquímicos, como por ejemplo el tamaño de muestra, la dispersión de datos, el análisis de errores aleatorios o sistemáticos, comparación de mediciones realizadas en diferentes canales de la cámara, como afectan las variables presentes en la ecuación de Lambert-Beer, entre otros.

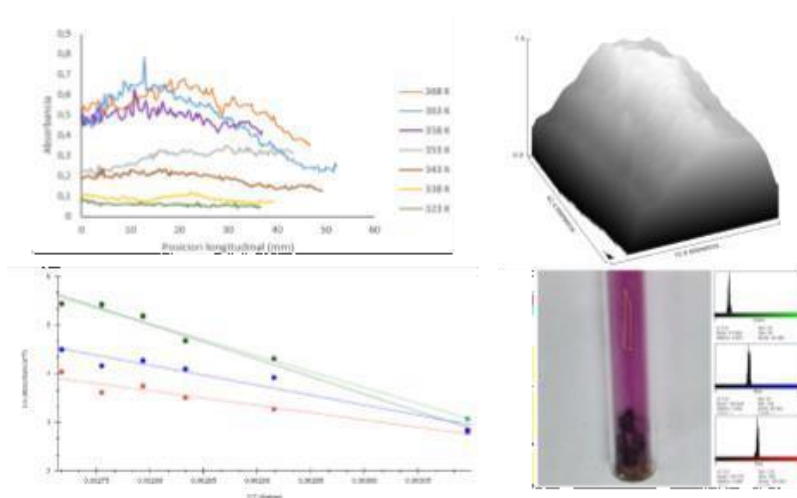


Figura: Arriba: Absorbancia en función de la posición longitudinal del tubo (izq.). Mapa de la absorbancia en una región seleccionada del tubo (der.). Abajo: Determinación de la entalpía de sublimación mediante las regresiones lineales de la función  $\ln(\text{Abs} \cdot T)$  en función de  $T^{-1}$ , a partir de datos obtenidos para muestras a distintas temperaturas, utilizando los diferentes canales (izq.). Imagen real de tubo con la muestra e histogramas que representan la intensidad de luz detectada por cada canal de la cámara (der.).

<sup>1</sup>Experiments in Physical Chemistry, 6th edition by D. P. Shoemaker, C. W. Garland, and J. W. Nibler (1996), Chapter 48.

Agradecimientos: ECYT-UNSAM. Pedro Rivas.

## Prácticas complementarias post-pandemia de Química Analítica

**Chayle M. Luz<sup>a\*</sup>, Balverdi Cecilia<sup>a</sup>, Balverdi Pilar<sup>a</sup>, Rubio Carla<sup>a</sup>, Marchisio Patricia<sup>a</sup>, Sales Adriana<sup>a</sup>**

Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. Ayacucho 471.  
San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina. CP 4000  
\*e-mail: maria.chayle@fbqf.unt.edu.ar

En el ciclo básico de las carreras que se dictan en la Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia (FBQF) de la Universidad Nacional de Tucumán, los estudiantes aprenden a identificar y manejar materiales de laboratorio, adquiriendo las destrezas manuales básicas y necesarias para el desarrollo de las prácticas en asignaturas del ciclo profesional de cada carrera. Durante la pandemia de COVID-19, la FBQF se vio obligada a adoptar una modalidad de enseñanza remota de emergencia para garantizar la continuidad de la educación. Esta medida excepcional implicó un escenario donde las prácticas presenciales se vieron reemplazadas por experiencias virtuales lo que impidió la manipulación directa de instrumentos y reactivos para desarrollar las destrezas prácticas mencionadas. Estas experiencias fueron complementadas y enriquecidas con videos de cada uno de los laboratorios en los que se explican paso a paso las técnicas desarrolladas y que se diseñaron previos a la pandemia<sup>1</sup>.

Con el objetivo de abordar y dar solución a esta problemática, la cátedra de Química Analítica II, decidió realizar un curso de grado con actividades prácticas exclusivamente, dirigido a los estudiantes que cursaron durante el Aislamiento Social Preventivo y Obligatorio para complementar su formación.

El curso consistió en tres prácticas de laboratorio, de tres horas cada una, en las que se llevaron a cabo técnicas de volumetría ácido-base, de precipitación y de formación de complejos, aplicadas al análisis de agua. Se practicaron operaciones básicas como la preparación de soluciones, pesadas en balanzas analíticas y granatarias, uso de pipetas y buretas, cálculos y análisis estadísticos, entre otros. Durante estos encuentros, cada estudiante analizó una muestra de agua de su zona de residencia finalizando la práctica con el análisis de los resultados obtenidos y su comparación con los valores máximos permitidos por la legislación vigente. Esto generó un espacio de discusión y de reflexión, fomentando un clima de intercambio que permitió una mayor participación de los estudiantes en la propuesta. A modo de cierre, se realizó un encuentro final en el cual se presentaron los resultados obtenidos, para los diferentes parámetros, en un mapa interactivo que incluyó varias localidades del Gran San Miguel de Tucumán.

A lo largo de los encuentros se realizó la observación del desarrollo progresivo de las habilidades prácticas por parte de los estudiantes. Además, se llevó a cabo una encuesta final en la cual los estudiantes ponderaron la experiencia y manifestaron haber adquirido mayor seguridad tanto en el manejo del material de laboratorio como en el trabajo autónomo.

<sup>1</sup>Sales A, Balverdi C, Chayle ML, Marchisio P, Balverdi P, Rubio C, Gómez S, Voces que entran experiencias en el contexto de pandemia, EDUNT, 2022.

## Gamificación como herramienta TIC en el Aprendizaje Significativo en Química Analítica

**Clarisa Cienfuegos\*, Karina E. Mansilla,**

Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud. Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco,  
Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina, 9000.

\*e-mail: claricien@gmail.com

La problemática referente a la deserción universitaria es un problema mundial, y mucho más grave aún en América Latina. Argentina no queda exenta de esta problemática, donde la tasa de deserción en el ámbito universitario estatal es de aproximadamente un 80 % y en el ámbito privado es de aproximadamente el 60 %<sup>1</sup>. Es por esto nuestro interés en llevar a cabo acciones para mejorar esta situación que venimos observamos. En esta búsqueda, desarrollamos e implementamos herramientas educacionales estratégicas, utilizando las TIC<sup>2, 3</sup> y dentro de ellas la Gamificación<sup>4</sup>. La cual ha emergido como una herramienta de transformación educativa, el término fue acuñado por primera vez por Pelling en 2002 para referirse a la adaptación del juego en la educación; en el contexto universitario<sup>4</sup>, se ha encontrado en la gamificación una oportunidad para motivar, mejorar dinámicas de grupo, atención, crítica reflexiva, sensación de disfrute y Aprendizaje Significativo (AS)<sup>5</sup>. Tomando éstos como objetivos propios, nos motivaron a llevar a cabo el presente trabajo, en vista de la problemática observada.

Este modelo que desarrollamos e implementamos consta de tres etapas, todas dentro del AS. Una primera etapa presencial donde se llevó a cabo la explicación del tema y resolución de problemas y dudas. En la segunda etapa, por parte de los estudiantes y con la guía de los docentes, se realizó el trabajo práctico experimental de laboratorio, se grabó en un video lo realizado experimentalmente por los estudiantes. En la tercera etapa se llevó a cabo la gamificación en dinámica de grupo, se les indico las reglas del juego, la consigna, los premios para los tres primeros puestos y la no obligatoriedad de participación. Como consigna de juego, se debía identificar en el video de los estudiantes, previamente subido en la app youtube, tres errores procedimentales -fundamentados como tales relacionando la información previa, la actual y utilizando el pensamiento crítico y el razonamiento lógico, en un alto nivel cognitivo-, redactarlos correctamente y entregar. Ganaban los tres primeros grupos en entregar con las respuestas en forma completa y correcta.

Durante el juego se observó en los estudiantes un estado de máxima atención y concentración en observar la técnica procedimental, en relacionar, en encontrar y redactar los errores. La escritura de la respuesta fue clara, correcta y en un marco de AS. La evaluación de las respuestas fue llevada a cabo por toda la clase, en forma minuciosa y detallada ya que se "jugaba" la clasificación de los ganadores. Luego, el aplauso de los estudiantes fue genuino hacia sus compañeros ganadores. Todas las etapas del juego se vivieron en un clima de concentración, de AS y en disfrute; actitudes de alta positividad emocional y con un 100 % de participación de los estudiantes. Luego de la experiencia se llevó a cabo una encuesta a los estudiantes, la cual arrojó que el 100 % habían vivido emociones positivas durante la realización de la experiencia y mismo porcentaje querían la realización de más experiencias de gamificación. En la evaluación individual posterior del tema, se obtuvo un 90 % de estudiantes aprobados, y en el recuperatorio un 98% de aprobados.

La implementación de esta herramienta como un modelo dentro del AS de QA, ha sido de un impacto positivo, permitiéndonos lograr los objetivos y motivándonos a seguir investigando en esta área.

<sup>1</sup>Celada V. Revista Científica de UCES, 25 (2020), 33 - 54.

<sup>2</sup>Cienfuegos C. y Mansilla K. E. Libro digital ADEQRA, (2021).

<sup>3</sup>Arriasecq, I. y Santos, G. (2017). Archivos de Ciencias de la Educación, 11 (2017).

<sup>4</sup>Rodríguez, C. A. C. Revista electrónica de tecnología educativa 63 (2018): 29-4.

<sup>5</sup>Ausubel D. P. Editorial Trillas, (1968).

## Flipped Classroom utilizando herramientas TIC en Química Analítica

**Clarisa Cienfuegos\*, Karina E. Mansilla,**

Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud. Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco,  
Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina, 9000.  
\*e-mail: claricien@gmail.com

La clase invertida, flipped classroom (FC) o flipped learning en inglés, es un enfoque educativo innovador que se ha consolidado en los últimos años como una alternativa a los métodos tradicionales de enseñanza, que apunta a repensar la relación vinculante tradicional entre el contenido, el docente y el estudiante<sup>1</sup>. Se destacan sus beneficios, siendo el más significativo el estímulo a desarrollar aprendices activos<sup>2</sup>. Donde el docente pasa de ser el depositario del conocimiento, a ser un tutor o guía activo en el aprendizaje, toma el rol de mediador entre el estudiante y el conocimiento, y brinda las herramientas necesarias para lograr que la clase se transforme en un espacio de aprendizaje significativo y dinámico.

Este nuevo modelo apunta a un cambio de roles. Del profesor, a dedica menos tiempo presencial a la clase de explicación y más tiempo presencial a motivar, guiar, hacer preguntas significativas, resolver dudas y apoyar a los estudiantes en el aprendizaje, utilizando las nuevas tecnologías TIC. Así como propiciar un cambio de rol del estudiante hacia un papel más activo y protagonista y aumentar el porcentaje de aprobados. Asimismo incrementar el tiempo presencial dedicado a la práctica experimental de laboratorio. Desarrollado dentro del Aprendizaje Significativo (AS)<sup>3,4</sup>.

El desarrollo e implementación de este modelo se realizó para el dictado del trabajo práctico del tema curvas de titulación por neutralización ácido-base<sup>5</sup> en la asignatura QAI para las carreras de Bioquímica, Farmacia, Profesorado y Licenciatura en Química de ésta Facultad; habiendo observado en nuestros estudiantes dificultades para su incorporación significativa. El desarrollo del modelo se organizó en cuatro instancias. La primera utilizando herramientas TIC, los alumnos debían asistir a una clase asincrónica en nuestra aula virtual en la plataforma Moodle disponible dos semanas antes de la experiencia, donde se colocaron dos link de youtube, uno del video de la explicación detallada del tema utilizando canva con diapositivas y la voz de la profesora, y otro con el video explicativo filmado de la experiencia práctica a realizar; ambos videos creados y editado por la profesora autora. En la segunda etapa, los alumnos debían responder un cuestionario en formulario de google con preguntas significativas. En la tercera etapa, presencial práctica en el laboratorio y con la guía de los docentes, se llevó a cabo la puesta en común por parte de los alumnos de la experiencia a realizar, fundamentando químicamente utilizando el pensamiento crítico y el razonamiento lógico, luego se llevó a cabo el experimento priorizando el aprendizaje por experiencia en la construcción del conocimiento. En la última etapa se realizó una encuesta y una evaluación, confeccionadas por los docentes.

De esta experiencia se obtuvo, un aumento del 90 % del tiempo presencial para la realización práctica; la encuesta informó que el 100 % los estudiantes se sintió, motivado, guiado y apoyado por los docentes en este proceso, que el 99 % elige la clase de explicación previa utilizando herramientas TIC, el 1 % que no la elige fue debido a un corte de luz en su barrio que le imposibilitó acceder la noche anterior. De la evaluación se obtuvo un incremento del 95 % en los aprobados respecto del año anterior.

Podemos inferir que la implementación de este modelo fue muy enriquecedor para nuestra práctica docente y para los procesos de aprendizaje de los estudiantes, permitió lograr los objetivos planteados, todo lo cual motiva a continuar explorando esta línea de investigación.

<sup>1</sup>Herreid, C. F. y Schiller N. A. Journal of College Science Teaching 42.5 (2013): 62-66.

<sup>2</sup>Balverdi, C. V. y col. Educación Química 31.3 (2020): 15-26.

<sup>3</sup>Ausubel D. P. Editorial Trillas, (1968).

<sup>4</sup>Cienfuegos C. y Mansilla E. K. Libro de Actas de JEQUSS-2022, Ed.: Asociación Química Argentina, (2022): 360-363.

<sup>5</sup>Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; West, D. M. Ed.: Cengage Learning, (2015).

## COMPARACIÓN DE DOS MÉTODOS ANALÍTICOS INSTRUMENTALES APLICADOS A LA DETERMINACIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO EN BEBIDAS COLAS

**Patricia C Damiani**<sup>abcd\*</sup>, **Federico Dezotti**<sup>ab</sup> **Miguel A Cabezón**<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Departamento de Química Analítica, Universidad Nacional de Rosario.

<sup>b</sup> Instituto de Química Rosario (IQUIR), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

<sup>c</sup> Consejo de Investigaciones Universidad Nacional de Rosario (CIUNR). Suipacha 531, Rosario S2002LRK, Argentina.

<sup>d</sup> Facultad de Química e Ingeniería del Rosario. Pontificia Universidad Católica Argentina UCA Campus Rosario. Avda. Pellegrini 3314. Rosario S2002LRK. Santa Fe. Argentina.

\* damiani@iquir-conicet.gov.ar

El ácido fosfórico, reconocido como ingrediente E-338, es adicionado como aditivo en las bebidas colas en concentraciones que siguen la normativa del Código Alimentario Nacional, ya que su consumo frecuente produce efectos adversos en la salud humana. Interactúa con el Calcio, impidiendo su absorción en los huesos, disminuyendo la densidad de la masa ósea y aumentando el riesgo de fracturas; sustrae el Hierro, formando fosfatos de hierro insolubles excretados por riñón, con riesgo de generar anemia ferripriva por un lado y la aparición de cálculos renales, afectando al sistema urinario, por otro<sup>1</sup>. Todo esto justifica la necesidad de controlar su concentración. La espectroscopía con todas sus ventajas relacionadas con su accesibilidad económica y ecológica, es uno de los métodos instrumentales de mayor difusión para llevar a cabo la cuantificación de ácido fosfórico en estas muestras. De hecho ha sido parte de una presentación en un Congreso anterior en el que se propuso un trabajo de laboratorio basado en el desarrollo y comparación de dos variantes de un método espectroscópico para ser incluido en el dictado de la asignatura Química Analítica. Otro método instrumental que puede ser aplicado para la determinación de ácido fosfórico es la potenciometría. El pH de la solución de la bebida se registra durante una titulación potenciométrica ácido-base con una base fuerte como titulante (Na(OH)). El color marrón de las bebidas colas invalida el desarrollo de una titulación ácido base con indicador visual<sup>2</sup>. Se puede intuir que en matrices complejas, como las que presentan estas bebidas, puede haber más de un ácido de distintas fuerzas de manera que la titulación no resultaría selectiva, condición que sí se le puede atribuir al método espectrofotométrico. Existe literatura científica al respecto que intenta comparar ambos métodos pero sin soporte estadístico<sup>3</sup>. En el presente trabajo se propone una experiencia adecuada para ser incorporada en el dictado de los cursos superiores de Química Analítica, basada en: 1) La cuantificación de ácido fosfórico en distintas bebidas colas por espectrofotometría, dejando reaccionar en medio ácido, fosfato con molibdato en exceso para dar un compuesto de tipo heteropolinuclear  $[(NH_4)_3[PO_4(MoO_3)_{12}]$  cuya absorbancia se mide a 340 nm. 2) La cuantificación por potenciometría usando como titulante Na(OH) previamente normalizado y calculando los volúmenes finales por métodos gráficos con soporte informático. 3) La comparación estadística de los datos aplicando t por pareja; elipse de región de confianza (EJCR) etc. 4) La elaboración de una Conclusión final respecto de las ventajas, desventajas y equivalencia de ambas metodologías. La experiencia permite así aplicar los conocimientos teóricos de espectroscopía y potenciometría y discutir las distintas herramientas estadísticas adecuadas para comparación de métodos<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Erem S, He P, Razzaque, M Fibroblast Growth Factor 23 Chapter 23 2021, Pages 343-355

<sup>2</sup> Skoog, D y West, D. Holler F. Química Analítica. 6 Ed. Mc Graw Hill. México. 1995.

<sup>3</sup> Murphy, J, Journal of Chemical Education 60 (1983) 420-421.

<sup>4</sup> Miller, J.C, Miller, J.N. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Cuarta Edición. Ed. Pearson Education. Madrid. 2002.



## Experiencia en el laboratorio para la caracterización mineral por MP-AES de muestras de abono a base de yerba mate

**Navarro Carlos A.<sup>a</sup>, Echeverría Silvina<sup>a</sup>, Maiocchi Marcos G.<sup>a</sup>, Goyechea Roxana I.<sup>a</sup>, Samoluk Sergio S.<sup>a</sup> Hidalgo, Melisa J.<sup>a\*</sup>, Pellerano, Roberto G.<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA), UNNE-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Corrientes, Argentina, CP 3400  
\* e-mail: melujaz1806@gmail.com.ar

La necesidad de promover la Educación Ambiental en la formación universitaria ligada al conocimiento de la Química Analítica es un tema de relevancia para la formación profesional de los estudiantes. Generando de esta manera la oportunidad de integrar los conocimientos científico-técnicos adquiridos en el aula, para ofrecer respuestas a problemáticas sociales reales de la comunidad en la que se desarrolla su carrera universitaria. En este trabajo se aborda la problemática ambiental que surge por la gran cantidad de residuos orgánicos generados en las instalaciones de la FaCENA (UNNE) como consecuencia del elevado consumo de infusiones a base de yerba mate (*Ilex paraguariensis*) que habitualmente son desechados sin tratamiento directamente hacia los vertederos municipales. Como parte del plan de actividades enmarcadas en un proyecto de Extensión, un grupo de trabajo conformado por alumnos, docentes y no docentes universitarios se propusieron como meta la reutilización de los residuos de yerba mate para la generación de un abono por compostaje. Actualmente, los integrantes de este proyecto llevan a cabo un sistema estandarizado de gestión de residuos, como así también el tratamiento de los residuos de yerba mate por compostaje cuyo producto resultante es un fertilizante natural. En este contexto, resulta importante destacar que este tipo de enmienda orgánica debe cumplir ciertas normas, tales como ser un producto inocuo, constituido por materia orgánica estable, madura, libre de patógenos y de sustancias que puedan causar daño al suelo o las plantas. Por esta razón, se propuso realizar una caracterización química del producto generado en la primera etapa del proyecto en ejecución. Dicha caracterización estuvo a cargo de los alumnos del segundo año de las carreras de Bioquímica y Profesorado en Ciencias Químicas y del Ambiente junto con el personal docente y no docente de la cátedra de Química Analítica. Se presentan en este trabajo los resultados del análisis multielemental de muestras de abono generado a base de yerba mate, en cuya experiencia participaron los estudiantes, desde las etapas de preparación y acondicionamiento de muestras, incluyendo etapas de optimización de condiciones experimentales asistidos por técnicas de diseño experimental estadístico. Dicha actividad permitió a los estudiantes interactuar con el uso de un espectrómetro de emisión atómica por plasma de microondas (MP-AES), en la determinación de muestras reales y presentación de informes. Se llevó a cabo la determinación simultánea de los elementos Al, Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, K y Zn y los resultados obtenidos se validaron mediante estudios de recuperación. Al finalizar la experiencia se realizó una encuesta de satisfacción a los estudiantes acerca de la actividad. A modo de conclusión, como resultado de la experiencia se observó gran interés por parte de los alumnos, los cuales enriquecieron los conocimientos adquiridos y demostraron un alto compromiso en temas relacionados con cuestiones social-ambientales, favoreciendo de esta manera la formación integral de profesionales comprometidos con las cuestiones del medio en donde se desarrollan.

## DESARROLLO DE UN LABORATORIO VIRTUAL DE TITULACIÓN ACIDO-BASE PARA LA ENSEÑANZA EN INGENIERÍA DE QUÍMICA EN EL CICLO BÁSICO

**Ivana M. Orozco<sup>a\*</sup>, Marina DiCarlo<sup>b</sup>, Cintia Navas<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones Mineras (IIM), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador General San Martín 1109 Oeste, San Juan, Argentina, CP 5400

<sup>b</sup> Departamento de Ing. Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan. Argentina, CP 5400.

<sup>c</sup> Departamento de Ing. Electrónica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan. Argentina, CP 5400.

\*email: iorozco@unsj.edu.ar

Atendiendo al nuevo enfoque del aprendizaje centrado en el estudiante y los nuevos estándares de acreditación de ingeniería basado en formación por competencia surge la necesidad de desarrollar una herramienta tecnológica como los laboratorios remotos (LR). La modalidad virtual para la enseñanza de la experimentación presenta varias ventajas en comparación a los laboratorios físicos la principal, la reducción de costos, trabajar en un ambiente protegido y seguro y ajustable a las necesidades requeridas del aprendizaje de la química en el ciclo básico. Dicho trabajo se enmarca dentro de un nuevo programa de implementación de laboratorios virtuales en el campo de la ingeniería, el cual consiste en un equipamiento con la tecnología que permite una operación virtual de un laboratorio real mediante una conexión a internet. Existiendo una sinergia en la integración de recursos e-learning con instrumentos virtuales interactivos, permite a los profesores desarrollar nuevas prácticas y programar actividades.

La implementación del LV consistió en el diseño y construcción de un equipo experimental para determinar la concentración de una solución desconocida a partir de otra solución de concentración perfectamente conocida a través de una Titulación ácido-base fuerte. La implementación del LV se realiza utilizando un software libre denominado E-Exelearning el cual permite la inserción de videos, tutoriales, cuestionarios, conocimientos previos, juegos, autoevaluaciones, envío de informes, etc. El procedimiento experimental consiste en agregar un volumen exacto de solución de concentración conocida (titulante), unas gotas de indicador y cuantificar el volumen de solución desconocida (muestra) agregada gradualmente, hasta que la reacción química de neutralización entre ambas soluciones se complete. Dicha herramienta permite al estudiante tener la oportunidad de repetir la práctica tantas veces como lo necesite el estudiante, contribuir al ahorro de recursos y propiciar el estudio independiente.

Como cierre de la implantación y lograr obtener una realimentación en los conocimientos que el alumno/a logro obtener, se proponen actividades evaluativas. Dado que esta práctica es complementaria para diferentes cátedras eso implica que cada una de ellas solicita el informe en función de la complejidad, profundidad y abordaje realiza con el tema que se muestra en la práctica de laboratorio. Las cátedras de Química, Química General y Química Analítica presentan sus asignaturas, migrando todos los contenidos de la plataforma MOODLE <https://www.ecampues.unsj.edu.ar>. La cual es la plataforma oficial de la Universidad Nacional de San Juan. Mediante esta interfase se reciben los informes de la práctica de laboratorio que se desarrolla en el presente trabajo como así también los/as alumnos/as pueden recibir una retroalimentación al trabajo que presentaron. Por otro lado, estas aulas virtuales muestran los recursos educativos empleados para que los/as alumnos/as comiencen a introducirse en el material educativo brindado por las cátedras.

**Palabras clave:** Laboratorio virtual, química, titulación ácido base.

<sup>1</sup>Moreira M. Segura Area, J. e-Learning: Enseñar y Aprender en Espacios Virtuales, Tecnología Educativa. La formación del profesorado en la era de Internet. Aljibe, Málaga. 391- 424. 2009.

<sup>2</sup>Banquez, K. R., Molano, M. L. S., Ramírez, S., & Poveda, S. M. Construcción de un laboratorio virtual básico para el diseño de redes telemáticas como uso didáctico. 10-25. 2015.

<sup>3</sup>Barrio, R., Parrondo, J., Blanco, E., & Fernández, J. Introducción de laboratorios virtuales en la enseñanza no presencial mediante entornos de trabajo propios. Revista de Formación e Innovación Educativa Universitaria. 4(1), 55-67. 2011.

## “La mejora continua en la docencia de la química analítica en la Facultad de Ingeniería de la UNSJ”

Jorgelina Perez, Yanina Serer, Aida Gutierrez

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan , San Juan, Argentina  
jperezrap@gmail.com - yaninaserer@gmail.com - arga1348@gmail.com

El objetivo de este trabajo es generar propuestas innovadoras de Prácticas Docentes para la Mejora Continua en la Docencia de Química Analítica de la Facultad de Ingeniería de la UNSJ. Utilizando TIC (Las Tecnologías de Información y la Comunicación) en ejercitación de Química Analítica como parte del refuerzo de conocimientos teóricos - prácticos.

La práctica reflexiva, en los docentes en servicio, ante un problema no resuelto no surge espontáneamente de la observación y del análisis crítico. El intercambio y la confrontación entre pares, ocupa un lugar importante para favorecer procesos de reflexión.

La propuesta, es mostrar una de las líneas de acción antes mencionadas que ya venimos implementando en la cátedra. Consiste en exponer ejemplos de incorporación del uso de las TIC como medio de ejercitación, aprendizaje y empatía con el lenguaje de los alumnos de hoy.

Disponiendo de notebook o Tablet, compartimos diferentes juegos con puntuación como parte de una competencia como un modo de motivación y estimulación de la forma de aprender y enseñar la química analítica. Los alumnos pudieron participar y competir de forma grupal, las preguntas estuvieron asociadas al programa de química analítica que hoy tenemos para las carreras de Ingeniería Química e Ingeniería en Alimentos. Las herramientas del TIC a utilizar eran: quizzz, baamboozle y padlet. En padlet se expuso una problemática a resolver y se calificó con mayor puntaje a la respuesta más acertada y criteriosa.



Los resultados en donde aplicamos la modalidad son:

Año	Alumnos que cursaron	Alumnos que aprobaron todas las instancias	Alumnos que rindieron el examen final
2020	20	18	14
2021	30	28	9

Podemos concluir que, la práctica implementada nos presentó un nuevo camino de interacción con los alumnos, generó nuevos espacios que permiten mejorar el proceso de enseñanza y aprendizaje, sirvió de medio para la reflexión de la práctica docente y pudimos incursionar en la modalidad virtual, con resultados satisfactorios en el porcentaje obtenido de aprobación de alumnos regulares.

## **TitratoR: Una interfaz gráfica desarrollada en R para la simulación y el procesamiento de curvas de titulación**

**Pisaroni, Benjamín A.<sup>a\*</sup>, Olivieri, Alejandro C.<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Santa Fe, Argentina, 2000

<sup>b</sup> Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Instituto de Química Rosario (QUIR-CONICET), Suipacha 531, Rosario (2000)

\* e-mail: pisaronibenjamin@gmail.com.ar

Las titulaciones son prácticas comunes llevadas a cabo en casi todo laboratorio de química. Sin embargo, la interiorización de sus fundamentos teóricos y su aplicación para la resolución de actividades prácticas supone una considerable dificultad para los estudiantes de grado y pregrado. En particular, una de las técnicas que más dificultad conlleva comprender es aquella que involucra equilibrios ácido – base y el cálculo de pH.<sup>1,2</sup>

En base a estas consideraciones, se propone desarrollar una interfaz gráfica que sirva como simulador de curvas de titulaciones como herramienta de estudio. Esta interfaz fue desarrollada bajo el lenguaje de programación R,<sup>3</sup> aprovechando en particular la librería *Shiny*. Esta librería ofrece una estructura para el desarrollo de aplicaciones *web* sin necesidad de tener conocimientos de HTML, CSS o JavaScript.<sup>4</sup>

La principal ventaja de desarrollar aplicaciones utilizando la estructura de *Shiny* es darle la posibilidad al estudiante de utilizar toda la potencia de procesamiento de datos que R brinda, sin la necesidad de que tenga conocimiento de programación de ningún tipo. En los últimos años se han llevado a cabo avances a pasos agigantados en la integración de nuevas herramientas tecnológicas para el dictado de clases. Las aplicaciones de esta naturaleza ya han sido probadas para la facilitación del estudio basado en la investigación.<sup>5</sup>

Lo expuesto anteriormente cimentó las bases para el desarrollo de *TitratoR*, un simulador de curvas de titulación, que hasta el momento genera aquellas correspondientes a titulaciones ácido – base. Las curvas teóricas se generan utilizando el método expuesto por Daniel Harris en su libro *Análisis Químico Cuantitativo*.<sup>6</sup>

*TitratoR* cuenta también con una sección que sirve para procesar los datos obtenidos mediante titulaciones potenciométricas de ácidos y bases. El estudiante puede cargar un archivo que contenga los datos de volumen y potencial obtenidos experimentalmente. A la derecha de la sección para la carga de datos, el programa muestra la curva de titulación obtenida, y en otra pestaña los dos gráficos correspondientes a la primer y segunda derivada de la curva. Las derivadas se calculan utilizando el filtro de Savitzky–Golay, lo que devuelve también como resultado los pares coordenados volumen-sígnal correspondientes a los puntos de inflexión de la curva.

A su vez, esta nueva herramienta cuenta con la ventaja de que se puede acceder a través de un navegador web, por lo que puede utilizarse desde cualquier plataforma, es decir, tanto desde una computadora como desde un celular o una *tablet*. Esto facilita ampliamente su utilización en tiempo real dentro de cualquier aula.

En conclusión, se logró desarrollar una aplicación amigable para el usuario, que combine la potencia de cálculo de R con el procesamiento de datos en química analítica. Queda pendiente para el futuro agregar simulaciones de curvas de titulación de otras naturalezas.

<sup>1</sup> Angel MJR, Torres-Lapasio JR, Alvarez-Coque MCG. Método del punto medio para el cálculo del pH: una metodología práctica y sencilla para los nuevos estudios de grado. En: De los proyectos de convergencia a la realidad de los nuevos títulos. Servei de Comunicació i Publicacions; 2008. p. 93.

<sup>2</sup> Sheppard K. High school students' understanding of titrations and related acid-base phenomena. Chem Educ Res Pr [Internet]. 2006 [citado el 8 de junio de 2023];7(1):32–45. Disponible en: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2006/rp/b5rp90014j>

<sup>3</sup> R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. 2023.

<sup>4</sup> Wickham H. Mastering Shiny. O'Reilly Media; 2021.

<sup>5</sup> Fawcett L. Using interactive shiny applications to facilitate research-informed learning and teaching. J Stat Educ [Internet]. 2018;26(1):2–16. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1080/10691898.2018.1436999>

<sup>6</sup> Harris DC. Quantitative Chemical Analysis. 9a ed. Nueva York, NY, Estados Unidos de América: W.H. Freeman; 2015.

## Evaluación formativa: Percepción de los estudiantes de Química Analítica I

**M. Laura Rolandi<sup>a\*</sup>, Romina F. Fontenla<sup>a</sup>, Jesús Damián Costaz<sup>a</sup>, M. Fiorella Aguilar<sup>a</sup>, Nora M. Urquiza<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Cátedra de Química Analítica I, Instituto de Química Analítica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina, T4000INI

\* e-mail: maria.rolandi@fbqf.unt.edu.ar

La evaluación supone una de las dimensiones docentes que genera mayor controversia. Estudios previos apuntan que una estrategia efectiva para abordarla es a través de la evaluación formativa y colaborativa. Este enfoque evaluativo mejora y optimiza los procesos de aprendizaje<sup>1,2</sup>. La participación activa del estudiante en su proceso de aprendizaje y evaluación, la calificación dialogada, y la interacción entre ellos y sus profesores<sup>3,4</sup> son aspectos que le permiten fortalecer la motivación personal para el aprendizaje y el logro académico<sup>5</sup>.

Por este motivo la cátedra de Química Analítica I implementó la evaluación formativa durante las prácticas de laboratorio del curso académico 2023 y mediante encuestas anónimas y voluntarias se analizó la experiencia del alumnado. Para el desarrollo de este objetivo, se analizaron las siguientes temáticas: las interacciones entre los docentes y alumnos en la concepción de la evaluación formativa, la relación entre el diseño curricular propuesto y la comprensión de la materia y si la selección de estrategia de la evaluación formativa ayudó para mejorar el aprendizaje.

Durante la investigación se recogieron un total de 60 encuestas, lo que representa un tercio de los 180 alumnos del curso. Los resultados obtenidos revelan las percepciones de los participantes sobre la evaluación formativa y el impacto en su aprendizaje. Los cuales afirman que los motiva para mejorar sus conocimientos y destrezas, que es un proceso de retroalimentación por lo que se convierte en una etapa de aprendizaje. En un alto porcentaje estuvieron de acuerdo con que la evaluación positiva de los aprendizajes repercute de forma directa en su autoestima. También dan muestras de una crítica velada hacia cómo es vivida la evaluación negativa.

Este modelo de evaluación basado en la participación activa del alumno promueve el desarrollo integral de conocimientos, habilidades y actitudes. Proceso de acompañamiento sostenido en la evaluación para que la misma tenga un impacto positivo en el aprendizaje.

<sup>1</sup>López Pastor, V.M. La evaluación formativa y compartida en docencia universitaria. Madrid: Narcea. 2009

<sup>2</sup>Martínez, L.F., Santos, M.L., & Castejón, F.J. Percepciones de alumnado y profesorado en Educación Superior sobre la evaluación en formación inicial en educación física, RETOS, 32, 76-81. 2017

<sup>3</sup>Rodríguez, G., Ibarra, M.S., & García, E. Autoevaluación, evaluación entre iguales y coevaluación: conceptualización y práctica en las universidades españolas. Revista de Investigación en Educación, 11(2), 198-210. 2013

<sup>4</sup>Silva, I., & López Pastor, V. ¿Cómo vive el alumnado la evaluación en formación inicial del profesorado? Revista d'innovació educativa, 14, 90-100. doi:10.7203/attic.14.4171. 2015

<sup>5</sup>Porto, M. Evaluación de estudiantes en la universidad de Santiago de Compostela: percepciones de los propios alumnos. Revista de Docencia Universitaria, 3. Recuperado de <http://red-u.net/redu/files/journals/1/articles/99/public/99-85-2-PB.pdf>. 2009

## Tratamiento de datos en Química Analítica Instrumental. Recursos online para cuantificación y análisis estadísticos.

**Gabriel Siano<sup>a,\*</sup>, Bárbara Gimenez<sup>a</sup>, Ma. Celeste Rodríguez<sup>a</sup>, Agustina Schenone<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> FBCB-UNL, Santa Fe, Santa Fe, Argentina, 3000

\* e-mail: gabrielsiano@gmail.com

En carreras relacionadas a las ciencias exactas experimentales es común encontrar a la asignatura Química Analítica Instrumental en el plan de estudios. Esta inclusión es justificada debido al creciente número de técnicas analíticas que se llevan a cabo con instrumentos tanto durante la formación académica como en la práctica profesional. Dado que estas técnicas generan una gran cantidad de datos, resulta indispensable procesarlos de manera eficiente mediante la aplicación de cálculos automatizados y pruebas estadísticas.

Hasta el año 2019, nuestros estudiantes solían procesar los datos utilizando diversos programas privativos. Además de su utilización usual sin licencia y sin la orientación adecuada, los estudiantes también debían asegurarse de contar con recursos de cómputo suficientes y con una instalación compatible con el sistema operativo correspondiente. Estos últimos aspectos eran incompatibles con la idea de que dentro de la cátedra se desarrollara un programa propio y fácilmente instalable para evitar las limitaciones mencionadas.

En búsqueda de una solución que pudiera evitar las restricciones citadas anteriormente y que a su vez favoreciera el acceso desde distintos sistemas operativos y dispositivos, a partir de 2019 decidimos desarrollar y distribuir hojas de cálculo a través de la plataforma de Google. Este enfoque nos permite liberar de instalaciones y carga computacional a nuestros alumnos, quienes pueden acceder a las hojas de cálculo desde cualquier sistema operativo y dispositivo, incluyendo teléfonos celulares, siempre y cuando tengan acceso a Internet.

Estas hojas de cálculo resultaron ser de gran utilidad en las clases de Trabajos Prácticos (TPs) y Coloquios, ya que permiten procesar datos para construir curvas de calibración clásicas o de adición estándar, las cuales se implementan recurrentemente en los espacios de la asignatura. Utilizando las hojas provistas, los alumnos tienen la capacidad de: 1) ingresar o eliminar datos; 2) obtener representaciones gráficas y estadísticas (como regresiones lineales, estimadores de correlación y de errores, pruebas de linealidad, dispersión de residuos, entre otros); c) obtener intervalos de predicción para cada muestra, junto con sus respectivas cifras de mérito (SEN,  $\gamma$ , LOD/LOQ).

Entre los resultados más destacados a partir de la implementación de este enfoque, podemos mencionar: 1) Los estudiantes han experimentado un acceso fluido y sin mayores dificultades. Suelen procesar los datos recién obtenidos en los Trabajos Prácticos (TPs) utilizando sus notebooks o dispositivos móviles; 2) Se ha logrado una uniformización en las estrategias globales de tratamiento de datos, al proporcionar a todos los alumnos un contexto común para su análisis;

3) Se ha observado una mayor dinámica en el tratamiento de datos, gracias a la automatización, permitiendo explorar variaciones específicas y buscar los resultados óptimos sin limitarse a estrategias simples; 4) Se ha registrado un incremento en la cantidad de informes de TP aprobados en comparación con los años anteriores a 2019; 5) El proceso de corrección se realiza con mayor agilidad, ya que aunque los resultados pueden variar, se presentan de manera estandarizada; 6) Esta herramienta ha demostrado una utilidad significativa durante la pandemia, al permitir a los alumnos acceder al tratamiento de datos desde sus hogares a través de un simple enlace a Internet; 7) Los estudiantes han desarrollado una mayor comprensión de las expresiones estadísticas, incluso sin conocimientos previos de programación, gracias a la estructura y legibilidad del código presente en las hojas de cálculo; 8) La metodología ha trascendido más allá de nuestra asignatura, ya que se nos ha solicitado su implementación en otros espacios académicos y de investigación.

## La importancia de la comprensión de los procesos redox en química analítica: representaciones mentales

Vazquez, Sandra<sup>a</sup>; Nappa, Nora<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física y Química FFHA – UNSJ, San Juan, Argentina CP 5400

\* e-mail: sandravazquez@gmail.com

El fenómeno de oxidación - reducción es un concepto importante en la química analítica, permite comprender la caracterización de especies químicas, la determinación precisa de concentraciones, la identificación de compuestos, el estudio de equilibrios y la operación de técnicas analíticas avanzadas. Este fenómeno que implica transferencias de electrones puede resultar abstracto y complejo para los estudiantes.

El objetivo del presente trabajo es indagar las representaciones mentales en estudiantes de nivel universitario, del profesorado de Química, sobre fenómenos que involucren transferencia de electrones.

Las representaciones mentales son construcciones internas que las personas generan para codificar, almacenar y manipular información cognitiva. Johnson- Laird<sup>1</sup>, las clasifica en representaciones proposicionales, imágenes y modelos mentales.

El análisis de las representaciones mentales se realizó en 9 alumnos que cursaron Química Inorgánica del profesorado de Química de la UNSJ, este espacio curricular es previo a cursar Química Analítica, para su estudio se confeccionó un cuestionario que fue validado por juicio de expertos y se realizaron entrevistas individuales, no estructuradas a partir de dos ensayos diferentes.

Siete de los estudiantes presentan representaciones proposicionales, pero no pueden realizar una transferencia para predecir distintos fenómenos, se genera un conflicto cognitivo entre el modelo primitivo y las vivencias observadas, lo que impide que el estudiante encuentre una respuesta lógica o correcta.

Una constante que aparece en la investigación, es la ausencia de imágenes, les cuesta proponer, crear, imágenes, ilustraciones, gráficos o esquemas, los gráficos que se observan son escuetos y poco explicativos.

Dos estudiantes tienen un modelo mental respecto del tema en estudio, pueden hacer inferencias, relacionar distintos fenómenos, no sólo del ámbito de la química, sino de la física y de la vida cotidiana.

Los resultados obtenidos demuestran que en general los alumnos no llegan a tener un modelo mental de los procesos redox, que se acerque al modelo científico, esto demuestra las dificultades que estos presentan en la comprensión del tema que se ve reflejado cuando se aplica a las diferentes temáticas en química analítica.

<sup>1</sup>Johnson, Laird. (1983). Mental models. Cambridge: Harvard University Press. Estados Unidos. 2. Matute, S., Iglesias, P., Gutiérrez, O., Capote, T., Rojas, J., & Durán, R. (2013). Representaciones mentales en el aprendizaje del concepto combustión. *Educere*, 17(57), 309-318.

## Propuesta educativa para la aplicación de herramientas estadísticas en Química Analítica

**Villagra Baissac\* Fabiana, Cantero Verni Camila, Jurado Zavaleta Alejandro, Peñaloza Lidia**

Cátedra de Química Analítica Instrumental - Departamento de Química - Facultad de Ciencias Exactas Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina, 4400  
\* e-mail: fabiana.soy73@gmail.com

La realización de trabajos prácticos de laboratorios de Química Analítica Cuantitativa e Instrumental en la forma tradicional permite ejercitarse, desde el punto de vista de la aplicación de herramientas estadísticas, en cálculos de parámetros estadísticos descriptivos, regresión lineal por método de cuadrados mínimos y pruebas de hipótesis. Sin embargo, el planteo de trabajos prácticos de laboratorio que generen una gran cantidad de datos para análisis estadísticos más complejos es un desafío teniendo en cuenta la carga horaria para el desarrollo experimental, el material de laboratorio disponible y la prioridad a la hora de seleccionar las experiencias a realizar. En general, para aplicar este tipo de herramientas estadísticas se recurre a datos recopilados en bibliografía al respecto. Sin embargo, sabemos que la enseñanza basada en la experiencia de la obtención de los datos experimentalmente contribuye al aprendizaje integral porque se suma el trabajo colaborativo, la responsabilidad y el compromiso en la obtención de datos aceptables.

Este trabajo se basó en aprovechar las muestras de salmueras de la zona de distinta ubicación para realizar la comparación de métodos analíticos utilizando otros ajustes para la regresión lineal que tenga en cuenta las características de las variables.

Durante el cursado se le asigna a cada alumno una misma muestra de salmuera para ser analizada por dos técnicas distintas según el cronograma fijado. En este caso se realizó el análisis de potasio por fotometría de llama y espectrofotometría de absorción atómica. Además a cada alumno se le entrega una muestra de distinto origen asegurando la obtención de resultados en un ámbito de concentraciones. De esta forma, se analizan  $n$  (alumnos) muestras por triplicado con dos métodos distintos.

Al finalizar el cursado, todos los alumnos contribuyen con sus resultados para realizar el análisis que permita concluir si los métodos son comparables.

Para el caso en estudio las dispersiones aumentan con la concentración para ambas variables y no se puede considerar despreciable el error en las concentraciones obtenidas por el método de referencia, por lo tanto, es necesario recurrir al método de regresión por cuadrados mínimos bivariados. <sup>1</sup>Como la pendiente y la ordenada de la recta estimada son variables dependientes correlacionadas se debe considerar un intervalo de confianza conjunto. La prueba estadística consiste en investigar si el punto  $(1,0)$  está contenido en la región elíptica de confianza conjunta de la pendiente y la ordenada al origen (EJCR).

Para la creación de elipses de regiones conjuntas confiables se utilizó el software Univar, operado en el entorno MATLAB. En este caso propuesto, como el punto ideal  $(1,0)$  se encuentra contenido dentro de la elipse podemos concluir que los métodos son comparables estadísticamente en cuanto a la predicción de la concentración de potasio en las muestras estudiadas.

El trabajo propuesto les permitió a los estudiantes realizar un trabajo colaborativo en la obtención de los datos, ejercitar el compromiso al trabajar según las Buenas Prácticas de Laboratorio para obtener resultados aceptables y aplicar las herramientas estadísticas en la comparación de métodos analíticos.

<sup>1</sup>Olivieri A. y Goicoechea Héctor. La calibración en Química Analítica. Ed. Universidad Nacional del Litoral. 2007.





# SECCIÓN EA

## ESPECTROSCOPIAS ATÓMICAS



## DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN MUESTRAS DE CREMAS DE CANNABIS MEDIANTE XRF

**Ana Godoy, Sofía Piguillen, Martín Fernández-Baldo, Sirley Pereira, Julio Raba, Pedro R. Aranda\*.**

Área de Química Analítica, Instituto de Química San Luis, INQUISAL (UNSL - CONICET), Facultad de Química Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco 917. D5700BWS-San Luis, ARGENTINA  
\*paranda@unsl.edu.ar

El cannabidiol (CBD), uno de los compuestos más importantes de la planta *Cannabis sativa*, que tiene numerosos efectos terapéuticos, ha llegado para quedarse. Sus propiedades hacen de esta sustancia una de las mejores medicinas para nuestro cuerpo<sup>1</sup>. Y también explica por qué cada vez hay más alimentos, aceites, suplementos o cremas de CBD a nuestra disposición. Al igual que ocurre con otros productos diseñados para su aplicación tópica, en general podemos dividir las cremas de CBD en tres grupos en función de su consistencia: lociones corporales, bálsamos y aceites.

En este trabajo, utilizamos los productos que se encuentran a medio camino entre las cremas y los aceites de CBD. Pero a diferencia de las lociones corporales, estos bálsamos tienen una consistencia más líquida y a menudo están mezclados con aceites esenciales.

Las plantas absorben de forma natural el arsénico que acumulan en sus tejidos, por lo que es necesario evitar la utilización de aguas subterráneas o pozos de las que desconocemos si existe presencia de este elemento<sup>2</sup>. Los suelos también pueden estar contaminados con arsénico. En este trabajo se ha desarrollado una metodología, sencilla y selectiva para la preconcentración y determinación de As (V) en muestras de cremas de cannabis. Se propone el uso de una metodología de extracción en fase sólida (SFE), como una alternativa a otras técnicas de separación, la cual ofrece varias ventajas incluyendo bajo costo y alta eficiencia en la extracción. Para la extracción de As(V) se utilizó como soporte sólido Nanotubos de Carbono Multicapa (MWNTs) modificados con Aliquat 336 (ALIQUAT 336-MWNTs)<sup>3</sup>, la preconcentración fue realizada en "modo batch" y las determinaciones se efectuaron por espectrometría de fluorescencia de Rayos X. El sólido modificando As (V) se filtró reteniéndose sobre papel de filtro, de esta manera se obtiene una película delgada para ser presentada directamente al espectrofotómetro. Se estudio el efecto del pH en la retención, se ajustaron soluciones de diferentes volúmenes conteniendo  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de As (V), a diferentes valores de pH, usando NaOH o HCl. Otra de las variables que se estudiaron fue el volumen de muestra y factor de preconcentración, debido a la importancia que representa el efecto del volumen de muestra sobre el factor de preconcentración y el porcentaje de recuperación de As en la fase sólida, se realizaron experiencias con el fin de optimizar este parámetro. Recolectamos 4 muestras con un volumen de 5 mL de diferentes bálsamo de cannabis comerciales y se dividieron en diez alícuotas de 1 mL cada una.

El As(V) fue cuantitativamente recuperado dentro de un intervalo de volúmenes entre 0,2- 5 mL. El factor de preconcentración obtenido fue del orden de  $10^4$  veces, el cual es un valor satisfactorio para el análisis de trazas por FRX.

<sup>1</sup>Ryz, Natasha R., David J. Remillard, and Ethan B. Russo. «Cannabis roots: a traditional therapy with future potential for treating inflammation and pain.» *Cannabis and cannabinoid research* 2.1 (2017): 210-216.

<sup>2</sup>Lawrence RH, Waller GR. Glandular structures of *Cannabis sativa* L. and cannabinoid production. *Plant Physiol.* 1974;53:5–13. 3 Gil R. A., S. N. Goyanes, G. Polla, P. Smichowski, R. A. Olsina and L. D. Martinez: *J.Anal. At. Spectrom.* Vol. 22 (2007), p. 129

## Desarrollo y validación de método para cuantificar metales en suero por ICP-MS

**Mauricio Bucci<sup>a</sup>, Diego Mongelos<sup>b</sup>, Carolina Amor<sup>b</sup>, Noelia López Zeballos<sup>b</sup>, Adrián Batlle<sup>a</sup>,  
Liliana Maggi<sup>b</sup>, Fernando Iñón<sup>a\*</sup>.**

<sup>a</sup> JENCK S.A, C.A.B.A, Argentina, C1427

<sup>b</sup> Centro de Diagnóstico Rossi, C.A.B.A, Argentina, C1173

\* e-mail: fernando.inon@jenck.com

El cuerpo humano utiliza una gran variedad de elementos para llevar a cabo muchos procesos biológicos. La alteración de estos elementos ha sido observada en varias patologías y se ha comprobado su rol fundamental como cofactor de muchas enzimas<sup>1</sup>. El método más difundido para la determinación de metales ha sido el absorción atómica en sus diferentes presentaciones: llama, horno, generación de hidruros; el mismo presenta la ventaja de ser muy selectivo y presentar sensibilidad en el rango de los  $\mu\text{g/L}$ , aunque con la desventaja de ser monoelemental y de contar con tiempos de lectura prolongados. En los últimos años, el desarrollo de espectrómetros de masa acoplados a plasmas inductivos a costos de adquisición, instalación y operación compatibles con los requerimientos de laboratorios clínicos de alto desempeño, abren la posibilidad de realizar estas determinaciones en forma multielemental, con mucha mayor frecuencia analítica, menos problemas de interferencias alcanzado así un desempeño analítico superior a los métodos tradicionales.

En el presente trabajo se presenta el desarrollo de una metodología para determinar Aluminio, Cromo, Cobre, Níquel, Selenio y Zinc en muestras de suero sin proceso de digestión por microondas, obteniendo límites de detección cercanos a la sub ppb. A partir de 150  $\mu\text{L}$  de muestra se realiza un dilución 1/50 en un diluyente constituido por Triton-100, butanol, Hidróxido de amonio y EDTA. La curva de calibración, también preparada en diluyente tuvo los siguientes rangos de linealidad para cada elemento expresados en  $\mu\text{g/L}$ : Al 0.1-0.9; Cr 0.03-0.27, Cu 10.2-91.8, Ni 0.03-0.27, Se 1.2-10.8 y Zn 9-81.

La performance de Al, Ni y Cr se vio afectada por el alto nivel de blancos productos de los reactivos mientras que Se, Cu y Zn se comportaron de manera ideal. Las curvas de los elementos citados tuvo un coeficiente de correlación superior a 0,9990. Se realizaron ensayos de recuperación, precisión, robustez y estabilidad, Los límites de cuantificación clínicos fueron 0,1  $\mu\text{g/mL}$  para Zinc y Cobre mientras que para Selenio fue de 10  $\text{ng/mL}$ . Una de las desventajas del método es la mayor necesidad de limpieza de piezas, no obstante ahorra la necesidad de trabajar con ácidos concentrados en volúmenes elevados como sucede en métodos realizados por digestión por microondas. Para los metales Al, Ni y Cr se trabaja en mejorar los blancos buscando alternativas de reactivos o purificación del diluyente antes de la preparación de la muestra

<sup>1</sup>Organización Internacional del Trabajo, 2003, La seguridad y la salud en las industrias de los metales no ferrosos, Oficina Internacional del Trabajo, páginas:

## Aplicación de MICal para el análisis multielemental de agroalimentos mediante ICP-MS

**Cora Jofré, Florencia<sup>ab\*</sup>; Pacheco, Pablo<sup>c</sup>; Savio, Marianela<sup>ab</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (CONICET-UNLPam), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNLPam, Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300

<sup>c</sup> Instituto de Química de San Luis (INQUISAL), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas (CONICET), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Ciudad de San Luis, Argentina, 5700

\*fcorajofre@exactas.unlpam.edu.ar

La calibración multi-isotópica (MICal) es un nuevo método de calibración para la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) propuesto por Virgilio y col. en el año 2017. En la actualidad, es considerada una estrategia de calibración rápida y precisa para la determinación multielemental. En este estudio se aplicó el concepto MICal en muestras agroalimentarias para la determinación de Cd, Cu, Fe, Mo, V y Zn. Para ello, se emplearon dos soluciones de calibración:

(I) 50% v v<sup>-1</sup> de muestra más 50% v v<sup>-1</sup> de solución analítica blanco, y

(II) 50% v v<sup>-1</sup> de muestra más 50% v v<sup>-1</sup> de solución patrón (que contiene los analitos de interés).

Esta calibración se basa en el monitoreo de las intensidades de señal de los distintos isótopos en las soluciones I y II. Las curvas de calibración se construyeron en función de las señales de intensidad de la solución I (eje y) frente a la solución II (eje x). La concentración de analito en la muestra se calculó utilizando la pendiente de ese gráfico y las concentraciones de los patrones añadidos a la solución II. La validación del método se realizó utilizando materiales de referencia de hígado bovino y granos de maíz. Las recuperaciones variaron entre 85-111% para los analitos evaluados. Se trata de un método alternativo sencillo, preciso y rápido para la calibración en ICP-MS, sin embargo, las interferencias de la matriz y las interferencias isobáricas pueden seguir afectando a determinados elementos.

<sup>1</sup>Virgilio, A, Nóbrega, JA & Donati, GL, Anal Bioanal Chem 410 (2018) 1157–1162. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0753-4>

<sup>2</sup>Julymar Marcano de Higuera, J, Santos da Silva, AB, Fernandes de Oliveira, A, de Araujo Nogueira AR, Food Chemistry, 303 (2020) 125395

## Comparación entre métodos de calibración tradicionales y nueva estrategia de calibración para la resolución de interferencias espectrales en espectrometría atómica

**Cora Jofré Florencia<sup>ab\*</sup>, Chiappini Fabricio<sup>c</sup>, Savio, Marianela<sup>ab</sup>, Azcarate, Silvana<sup>ab</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (CONICET-UNLPam), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNLPam, Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300

<sup>c</sup> Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, Santa Fe, Argentina, 3000

\*corajofre@exactas.unlpam.edu.ar

La espectrometría de emisión óptica con plasma inducido por microondas (MIP OES) es una técnica de emisión óptica que presenta ventajas como su simplicidad operativa, capacidad multielemental, optimización automática para cada una de las líneas seleccionadas y bajo consumo de gas (empleando nitrógeno, que reduce el costo de análisis), sin embargo puede sufrir interferencias tanto espectrales como no espectrales que limitan la precisión, la repetibilidad y la reproducibilidad de la información obtenida. La naturaleza de la interferencia suele ser compleja y no siempre es posible aplicar las correcciones necesarias para lograr un análisis exacto y preciso<sup>1</sup>.

En este sentido, el uso de enfoques quimiométricos para corregir interferencias surge como una alternativa atractiva. Los espectros de emisión atómica se adaptan bien a la aplicación de métodos multivariados de calibración porque los datos de intensidad se registran en múltiples longitudes de onda. La aplicación de enfoques de calibración de primer orden, como por ejemplo la regresión mediante cuadrados mínimos parciales (PLS) han arrojado mejores resultados analíticos en comparación con los métodos más tradicionales en los casos en que la señal del analito se produce la superposición de líneas espectrales de una especie que interfiere. Sin embargo, los enfoques multivariados aplicados hasta el momento requieren que la calibración del modelo abarque todos los constituyentes probables (analitos e interferentes) y concentraciones de las matrices de muestras reales. Sin embargo, la posibilidad de construir una calibración libre de interferencias con datos instrumentales de primer orden ha sido recientemente demostrada mediante la aplicación de la resolución multivariada de curvas acoplada a cuadrados mínimos alternantes (MCR-ALS)<sup>2</sup>. Esto puede representar una ventaja interesante sobre los modelos clásicos de primer orden como PLS. En este trabajo se propone por primera vez la resolución de interferencias espectrales no calibradas mediante el modelado de datos por MCR-ALS. Para ello, se estudiaron posibles sistemas conteniendo un analito y un interferente con diferentes grados de solapamiento. Los analitos bajo estudio (B, P, Mo) se analizaron en presencia de Fe como principal interferente. Para todos los sistemas, se formularon muestras de calibración del analito puro y muestras de validación del analito en presencia de Fe. Se compararon los desempeños analíticos de los modelos obtenidos por calibración univariada y de primer orden por PLS con MCR-ALS evaluando las cifras de mérito y el porcentaje de error relativo de la predicción (REP%) para cada conjunto de validación. Los primeros resultados alcanzados demostraron que para la calibración de Mo, MCR-ALS pudo generar modelos de calibración libre de interferencias con datos de primer orden. Si bien esta estrategia de modelado conduce a una buena solución en términos de rendimiento analítico para este analito, debido a que el tipo de solapamiento difiere en cada caso, se continuará estudiando otros sistemas para poder llegar a conclusiones más generales para la metodología propuesta. Como aplicación, se espera realizar la cuantificación de los analitos bajo estudio en muestras sintéticas y reales (aguas subterráneas y agroalimentos).

<sup>1</sup>Oliveira AF, Gonzalez MH, Nogueira ARA, Microchemical Journal 143 (2018) 326-330.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.032>

<sup>2</sup>Chiappini FA, Gutierrez F, Goicoechea HC, Olivieri AC, Analytica Chimica Acta 1161 (2021) 338465.

## Comparación de estabilidad y homogeneidad obtenidos por ICP-MS e ICP-OES en ensayos de aptitud para laboratorios de aguas

**Paola Cuello<sup>a\*</sup>, Roxana Córpora<sup>a</sup>, Noemí Reartes<sup>a</sup>, Gabriel Spahn<sup>a</sup>**

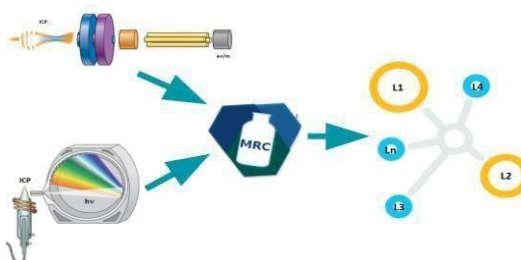
<sup>a</sup>- CEPROCOR, MinCyT Santa María de Punilla, Córdoba, Argentina, X5164

\* e-mail: pcuello@ceprocor.uncor.edu

Los ensayos de aptitud (EA) son una herramienta de control de calidad que permite evaluar la competencia técnica de los laboratorios de ensayo y calibración y son un requisito de la norma ISO/IEC 17025. Las muestras que se analizan en un EA deben garantizar los criterios de homogeneidad y estabilidad.

En Argentina, el Consejo Federal de Entidades de Servicios Sanitarios (Cofes) organiza EAs bajo lineamientos de la norma ISO/IEC 17043. Como grupo técnico participamos en la elaboración de materiales de referencia (MR) y análisis de datos.

El objetivo del trabajo es comparar las técnicas instrumentales ICP-MS e ICP-OES en su desempeño para estudios de caracterización de MR en EA. Se prepararon MRs con elementos inorgánicos en matriz acuosa a dos niveles de concentraciones para los elementos: aluminio (Al), arsénico (As), calcio (Ca), cromo (Cr), magnesio (Mg), manganeso (Mn) y plomo (Pb). Se analizaron resultados remitidos por laboratorios participantes en las rondas PEMET 2021 y 2022.



La caracterización de los MR (asignación de valores de referencia, estudios de homogeneidad y estabilidad) se realizó por ICP-MS en el año 2021 y por ICP-OES en el año 2022. Se trabajó bajo lineamientos del algoritmo A de la normativa ISO 13528<sup>1</sup>. Para el estudio de homogeneidad se comparó la dispersión de resultados de la caracterización ( $S_s$ ) con la desviación estándar robusta ( $S^*$ ) calculada a partir de los resultados informados por los laboratorios participantes. El criterio de homogeneidad es que  $S_s < 0,3 S^*$ . Para el estudio de estabilidad se midieron los MR antes de iniciar y después de finalizar la ronda. Se calculó un valor promedio de valores de estabilidad ( $Y_m$ ) y un valor promedio de resultados del estudio de homogeneidad ( $X_m$ ). Se obtuvo la diferencia absoluta  $D = |Y_m - X_m|$ . El criterio de estabilidad es que  $D < 0,3 S^*$ . En ambas rondas se observó el cumplimiento de los criterios de homogeneidad y estabilidad para los siete elementos ensayados en los dos niveles de concentraciones. Para la comparación de técnicas se definieron relaciones porcentuales respecto de  $S^*$ . Para homogeneidad  $H\% = 100 * S_s / S^*$  y para estabilidad  $E\% = 100 * D / S^*$ . Para la comparación de homogeneidad se observó que a) en ICP-MS el valor más bajo de  $H\%$  fue para Al ( $H\% = 0,28\%$ ) y el más alto fue Ca ( $H\% = 9,7\%$ ) y b) En ICP-OES el valor más bajo de  $H\%$  fue para Al ( $H\% = 0,77\%$ ) y el más alto fue Pb ( $H\% = 12,7\%$ ). Para estabilidad se observó que a) en ICP-MS el valor más bajo de  $E\%$  fue para Al ( $E\% = 0,26\%$ ) y el más alto fue Mn ( $E\% = 160\%$ ) y b) en ICP-OES el valor más bajo de  $E\%$  fue para Mg ( $E\% = 0,07\%$ ) y el más alto fue Pb ( $E\% = 79\%$ ). Los valores  $H\%$  fueron menores al 10% para ambas técnicas salvo para la determinación de Pb por ICP-OES que fue  $H\% = 12\%$ , mientras que para el estudio de estabilidad algunos valores de  $E\%$  superan al 10%. En el rango de concentraciones de interés para As la dispersión de los resultados es afectada por la sensibilidad de ambas técnicas. Los valores de  $H\%$  y  $E\%$  son menores para las muestras concentradas medidas por ICP-MS mientras que los valores de  $H\%$  y  $E\%$  son similares para ambas concentraciones medidas por ICP-OES.

<sup>1</sup>International Organization for Standardization. (2015). *ISO 13528: Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*. ISO.

Agradecemos al equipo organizador de Cofes: Nora Mendiburo, Estela Murad, Cintia Toledo, Janine Manger.

## Desorción fraccionada de metales pesados de biomasa fúngica y su determinación por absorción atómica

**Hidalgo<sup>a\*</sup>, Quiroga<sup>a</sup>, Rosa<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones Mineras, Capital, San Juan, Argentina, 5440

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias Básicas, Capital, San Juan, Argentina, 5440

\* e-mail: nhidalgo@unsj.edu.ar

En las últimas décadas, el tratamiento de aguas residuales y efluentes mediante el uso de biomasa de origen biológico ha abierto nuevas posibilidades de remediación ambiental. El estudio de la aplicabilidad de estos métodos biológicos tiene como finalidad evitar problemas ambientales, económicos y técnicos, asociados al uso de métodos fisicoquímicos<sup>1</sup>. Entre las tecnologías biológicas, se destaca la biosorción que puede ser definida como un proceso de remoción de metales y metaloides de efluentes por medio de biosorbentes. Generalmente, estos cuentan con grupos funcionales cargados para fijar los iones disueltos. Los microorganismos, en especial los hongos filamentosos, son excelentes biosorbentes de metales pesados. Por lo general, distintas modificaciones químicas y térmicas se realizan sobre los hongos para optimizar su capacidad de adsorción. Para este fin se recolectaron muestras de las pilas de lixiviación de la mina Hualilán (Provincia de San Juan, Argentina). Se aislaron hongos filamentosos tolerantes y posteriormente se realizaron ensayos de adsorción tanto de Pb (II) y Cu (II) mediante un estudio combinado de pH, concentración de biomasa, concentración metálica y tiempo, acorde a un Diseño experimental Central Compuesto Rotable (DCCR). Asimismo, se contempló un pre-tratamiento de las biomasa seleccionadas mediante la acción de diferentes compuestos químicos con el fin de evaluar aumento de la capacidad de biosorción. Finalmente, se realizó la desorción de los metales retenidos para la posible reutilización de la biomasa. La operación de desorción es uno de los procesos más importantes en la remoción de metales pesados, debido a que se puede reutilizar la biomasa como biosorbente y la recuperación del contaminante. Existen algunos disolventes que pueden ayudar en este proceso tales como, metanol, etanol, hidróxido de sodio, ácido nítrico, ácido clorhídrico, etc<sup>2</sup>. Para el caso de la desorción de cobre se usó ácido sulfúrico y para el caso del plomo el ácido nítrico, ambos a una concentración de 0,5 M. La biomasa identificada como *Talaromyces amestolkiae* (HA- AC) y activada con ácido sulfúrico proviene de la adsorción tanto de plomo como de cobre cuyos datos de capacidad de adsorción son conocidos. Para ello, se colocaron 20 ml de los ácidos respectivos en contacto con 6 g/l de biomasa reponiendo solución en cada toma de muestra a distintos tiempos de 1, 2,6, y 24 horas (cinética). Luego las soluciones fueron centrifugadas y analizados los iones metálicos en equipo de absorción atómica del Laboratorio Instrumental del Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería (UNSJ).

Como resultado se obtuvo que la desorción de ambos metales por parte de la biomasa HA-AC fue exitosa siendo los mayores porcentaje de desorción tanto de plomo y de cobre a la hora de poner en contacto la biomasa con los eluyentes correspondientes. Estos fueron de 84,73 de plomo % y 87,66 % de cobre. Cinéticamente la desorción de cobre en porcentaje fue mayor que la de plomo a la hora de contacto. Es por ello, que la reutilización de la biomasa es posible para nuevos ciclos de adsorción.

<sup>1</sup>Beni AA, Esmali A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: a review, Environ Technol Innov 17:100503, 2020.

<sup>2</sup>Fomina M, Gadd GM. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, Bioresource Technology, 2014.

## Dilución Isotópica / Espectrometría de Masas para cuantificación de alta precisión de elementos en combustibles nucleares

**Lafuente D.S\*, González F., Zubillaga E.N, Fernández M.A, Morzan E.M, Gautier E.A.**

Laboratorio de Espectrometría de masas, Dpto. Química Analítica. Comisión Nacional de Energía Atómica, Villa Maipú, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina, C.P.: B1650  
\* e-mail: deborahlafuente@cnea.gov.ar

El análisis por dilución isotópica es uno de los métodos analíticos más precisos para determinar concentraciones de especies o elementos. La dilución isotópica puede ser usada en conjunto con la espectrometría de masa en distintos campos analíticos que requieran resultados confiables para cuantificación o análisis de especiación<sup>1</sup>.

Esta técnica consiste en utilizar un análogo del analito enriquecido isotópicamente (trazador) como referencia interna en la cuantificación espectrométrica. Dicho trazador debe tener una relación isotópica diferente a la del elemento natural, pues debe estar enriquecido en un isótopo minoritario o ausente en la muestra. Se añade a la muestra una masa de trazador conocida con una precisión de una centésima de miligramo, lo cual altera las relaciones isotópicas originales de la muestra, las cuales se miden posteriormente con espectrometría de masas por termoionización, y luego se calcula la concentración del analito según<sup>2</sup>:

$$C_{muestra} = \left( \frac{C_{traz} m_{traz}}{m_{muestra}} \right) \left( \frac{{}^X E_{traz} - R_{\frac{X}{Y}mix} {}^Y E_{traz}}{R_{\frac{Y}{X}} {}^X E_{muestra} - {}^Y E_{muestra}} \right) \quad (1)$$

Donde  $C_{muestra}$  y  $C_{traz}$  son las concentraciones de muestra y trazador respectivamente,  $m_{muestra}$  y  $m_{traz}$  las masas,  ${}^X E$  es la abundancia relativa del isótopo X del elemento E, y  $R_{X/Y}$  es la relación isotópica entre los isótopos X e Y.

El objetivo de este trabajo fue determinar las concentraciones de los distintos componentes de las pastillas de combustible nuclear usado en reactores de potencia utilizando la mencionada técnica de dilución isotópica seguida de la determinación de la relación isotópica por Espectrometría de Masas por termo Ionización (TIMS). Se utilizaron como trazadores materiales de referencia del New Brunswick Laboratory y del Instituto Kurchatov.

La ventaja de la técnica de dilución isotópica es que permite una determinación más exacta, ya que la incertidumbre final depende principalmente de la precisión de la balanza utilizada para pesar las soluciones de los analitos. Además, puede aplicarse en la cuantificación de componentes ultra traza a mayoritarios, y es posible hacerlo en una muestra compleja, sin necesidad de separar el analito de su matriz.

Los resultados obtenidos con este método han sido satisfactorios al compararse con la composición conocida de las pastillas de combustible, y se ha demostrado que la precisión del método es superior a la de otros métodos más utilizados

<sup>1</sup>Sabine Becker, Johanna - Inorganic Mass Spectrometry. Principles and Applications -John Wiley & Sons Ltd. 2007 (pág.196)2007

<sup>2</sup>J. Tölgyessy, T. Braun, et al. Isotope Dilution Analysis: International Series of Monographs in Analytical Chemistry - Pergamon; 1st edition. 2013 (pág.11)



## Análisis multielemental de vinos argentinos por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total

**Mauri, L.S.<sup>a</sup>, Gonzalez, F.<sup>b</sup>, Babay, P.<sup>b</sup> \***

<sup>a</sup> Universidad de Belgrano, CABA, Argentina C1426DQG

<sup>b</sup> Gerencia Química-CNEA, San Martín, Prov. de Bs. As., Argentina, CPA B1650WAB

\*e-mail: babay@cnea.gov.ar

El vino es una de las bebidas más importantes de la Argentina tanto cultural como económicamente, por lo que la evaluación de la presencia de metales en esta bebida resulta ser fundamental para su control de calidad, dado que algunas de las especies pueden generar efectos adversos en el organismo en pequeñas cantidades, afectar a las propiedades organolépticas del vino o bien pueden ser indicadores de genuinidad del producto. En este trabajo se llevó a cabo la puesta a punto y la validación de un método de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) para la cuantificación de metales en vino. El método seleccionado se aplicó en el análisis multielemental de vinos Malbec de diferentes bodegas del país, disponibles comercialmente.

Se investigaron los métodos de pretratamiento de deposición directa, dilución 1:10, digestión *in situ* y digestión asistida con horno de microondas, con la finalidad de determinar el método que mejor se adecuara a nuestros fines según sus cifras de mérito. El método de pretratamiento seleccionado en base a los requerimientos analíticos y estadísticos fue el de deposición directa, donde sólo se lleva a cabo la adición del estándar interno (Ga en este caso) previo a la siembra de 5  $\mu\text{L}$  de muestra en el reflector de sílice. Al compararse con los otros métodos de pretratamiento, resultó el de mayor relación señal/ruido. La reproducibilidad de las mediciones, al depositarse de manera directa la muestra, es aceptable para todos los elementos de interés. Al compararse los límites de detección y cuantificación, se observa que el método de digestión por microondas posee límites apenas menores que los observados en deposición directa. Los ensayos de recuperación arrojaron resultados satisfactorios según el criterio de la AOAC.

El método seleccionado se utilizó para el análisis de los vinos de diferente origen. Se observó que todas las muestras cumplían con los requerimientos de niveles máximos de metales estipulados tanto por los organismos internacionales como nacionales.

En conclusión, el análisis multielemental de vinos por TXRF resultó ser reproducible, preciso y aplicable a la determinación de elementos de interés para la caracterización de vinos. Al utilizarse el método de pretratamiento de deposición directa, se disminuyeron los tiempos de análisis y se evitó el empleo de instrumentos costosos y reactivos de muy alta pureza, además de simplificar el procedimiento y reducir las fuentes de incertidumbre.

## Determinación de Metales y Metaloides en *Piaractus mesopotamicus* por Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma por Microondas (MP-AES)

**N.T. Mendez<sup>a</sup>, M.R. Delfino<sup>a</sup>, S.C. Sgroppo<sup>b</sup>, C.M. Monzón<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup>Unidad de Control de Fármacos y Tóxicos

<sup>b</sup>Laboratorio de Tecnología Química y Bromatología-IQUIBA-NEA Facultad de Ciencias Exactas Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste. (3400) Corrientes, Argentina

\* e-mail: cmonzon@exa.unne.edu.ar

El pacú (*Piaractus mesopotamicus*) es un pez que vive en los ríos de Sudamérica, es consumido por los pobladores de las zonas aledañas y tiene relevancia en la actividad turística por ser una importante pieza de captura en la pesca deportiva. El 85% del volumen comercializado de pacú en el noreste argentino (NEA) es generado por empresas cuyas actividades principales presentan complementariedades con la acuicultura, como por ejemplo: arroceras en la rotación de cultivos y yerbateras en cercanías de criaderos de peces. El 15% restante proviene de pequeños acuicultores que lo destinan fundamentalmente al mercado regional. La mayor parte de la producción está destinada al consumo interno<sup>1</sup>. Es importante caracterizarlo nutricionalmente y establecer el contenido de metales y metaloides del pescado para evaluar su aporte a la dieta e incluir en el etiquetado correspondiente. El objetivo de este trabajo fue determinar el contenido de metales y metaloides presentes en 4 muestras de pacú (*Piaractus mesopotamicus*) bajo diferentes tipos de crianza utilizados en el NEA (Corrientes, Chaco y Misiones), denominados pacú de río por pesca tradicional (**PR**), pacú de estanque en tierra cercano a yerbateras (**PET**), pacú por sistema rotativo de cultivos (**PSR**) y pacú en estanque artificial (**PA**). Por cada tipo de crianza se obtuvieron muestras de 4 especímenes de los cuales se separó la porción comestible (músculo) descartando piel y costillas, se trituró, cuarteó y homogeneizó el material. Para cada mineralización se tomaron porciones de aproximadamente 8 g de tejido y procedió a: a) secado a 105 °C en estufa de aire<sup>2</sup> b) calcinación por llama de mechero hasta obtener cenizas c) calcinación en horno de mufla a 550° hasta obtener cenizas albas<sup>2</sup>, d) digestión de las cenizas con HNO<sub>3</sub> al 5%v/v. Las cenizas mineralizadas se analizaron con MP-AES de Agilent Technologies 4210 escaneando los elementos: Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, K, Sb, Se, Sr, Ti y Zn para lo cual se utilizaron soluciones estándares de Agilent Technologies y Chem-Lab NV. Las muestras se analizaron por triplicado, calculando los valores promedio y las desviaciones estándares correspondientes. Se obtuvieron valores significativos de Ca, Fe, Mg, Na, K y Zn y expresaron en mg mineral/100g de peso seco (Tabla 1). En **PR** se encontró un mayor contenido de Ca y Zn, en **PET** los mayores contenidos fueron en Fe y K, en **PA** los elementos Mg y Na mientras **PSR** tuvo niveles reducidos de K. El contenido de agua del tejido estuvo en el rango de 64-71 g/100 g pescado fresco y de cenizas entre 0.68 y 1.34 g de cenizas/100 g de pescado fresco.

(mg/100g bs)	Ca	Fe	Mg	Na	K	Zn
<b>PSR</b>	2,5	0,52	80,70	74,74	267,64	0,10
<b>PA</b>	3,6	0,34	86,37	116,48	374,94	0,04
<b>PET</b>	1,28	0,60	11,35	73,40	649,23	0,17
<b>PR</b>	29,93	0,39	45,13	33,41	386,58	0,19

**Tabla 1** Contenido de metales y metaloides de tejido comestible de *Piaractus mesopotamicus* en mg/100g base seca.

<sup>1</sup>Carciofi I, y Rossi. L Acuicultura en Argentina: red de actores, procesos de producción y espacios para el agregado de valor 2021 ISSN 2718-8124

<sup>2</sup> Official Method of AOAC International. 19th Edition. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, USA. 2012.

## Determinación de hierro en rúcula (*Eruca vesicaria*) mediante E.A.A. y E. UV-V, comparando tipos de cultivos en la ciudad de Salta.

**Verónica E. Montaña Singh\***, Graciela N. Avila, Julio C. Arroyo, María L. Britos, Alberto E. Rivero Arnedo, Luciana V. Maidana Guaravia, Franco Daniel C. Aramayo

Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina, A4408FVY  
\*e-mail: veroyrubi@gmail.com.ar

De nombre científico *Eruca vesicaria*, la rúcula es una hortaliza de hoja verde picante semejante a una lechuga, originaria de la cuenca mediterránea. Debido al consumo preponderante de la población, al auge de nuevas formas de cultivo y con el fin de contribuir al conocimiento de la población acerca de la composición de los alimentos que consume con más frecuencia, se realizó este trabajo con el objetivo de determinar y comparar la cantidad de hierro que contienen las hojas de rúcula de dos tipos de cultivo; siendo éstos: cultivo tradicional (en tierra) y cultivo hidropónico. Otro objetivo de este trabajo fue la comparación de dos métodos de cuantificación de hierro, basados en dos técnicas diferentes de espectroscopia, atómica y molecular. Las muestras para realizar éste trabajo se obtuvieron del mercado de abastos de la ciudad de Salta, cuya denominación es Mercado Cofruthos.

Para la determinación de hierro se utilizaron solo hojas de rúcula verdes, limpias y sin picaduras de insectos. Se procedió a trozar la muestra manualmente y se pesaron aproximadamente 20 g en balanza analítica. Posteriormente se secó y calcinó en mufla eléctrica a 600°C durante 3 horas. Las cenizas obtenidas fueron disueltas con HCl concentrado. Seguidamente se filtró y se llevó a volumen en un matraz aforado de 50 mL.

**Método I:** Espectrofotometría UV-Visible (E. UV-V). La determinación del hierro está basada en la formación del complejo rojo anaranjado orto-fenantrolina ferroso<sup>1</sup>. Para asegurarse de que todo el hierro presente en la muestra se encuentre como Fe<sup>2+</sup> se añadió, antes de la formación del complejo, clorhidrato de hidroxilamina al 20%, un agente reductor. La intensidad del color del complejo formado es proporcional a la concentración de hierro, cuando el ligante está en exceso y permanece constante en un ámbito de pH comprendido entre 2,5 y 8,0, por lo que se le añadió acetato de sodio 2M. Se preparó una curva de calibración comprendida entre 1 y 5 ppm, a partir de una solución patrón de Fe<sup>3+</sup> de 1000ppm. Se determinó el máximo de absorción (512nm) utilizando la solución patrón más concentrada y se procedió a medir la curva de calibración y las muestras.

**Método II:** La espectroscopia de absorción atómica (E.A.A.) es un método analítico basado en la medición de la energía radiante absorbida por átomos de un elemento que se encuentra en estado fundamental. Se construyó una curva de calibración con

soluciones de concentraciones entre 1 y 10 ppm.

Se midieron los patrones y muestras a 248,3nm.

Con los datos obtenidos, se demuestra la gran diferencia que presentan en composición de hierro las muestras analizadas debido a su forma de cultivo.

Las especies obtenidas mediante cultivo tradicional reflejan mayor concentración de hierro que las cultivadas de manera hidropónica. Esto puede deberse a que la concentración de Fe en la rúcula hidropónica depende directamente de la solución nutritiva utilizada. Dicha solución también se analizó, obteniendo una concentración de hierro muy baja (1,4 ppm).

Se realizaron pruebas estadísticas para analizar ambos métodos (Prueba F de Snedecor- Fisher y Prueba T) y se demostró que las muestras de **cultivo hidropónico**, mediante el *Método II*, posee una menor dispersión de los datos en comparación con el *Método I*, sin embargo, las medias no difieren significativamente. Así mismo, las muestras de **cultivo en tierra** también reflejan una menor dispersión de los datos mediante el *Método II*, pero las medias difieren significativamente.

	Absorción Atómica	Absorción Molecular
Rúcula hidropónica (mg de Fe/100 g)	1,24 ± 0,04	1,0 ± 0,2
Rúcula de tierra (mg de Fe/100 g)	4,81 ± 0,03	3,5 ± 0,3

<sup>1</sup>Skoog, D. A., Holler, F. J. y Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. (6a. ed.).

## Evaluación de dimetoxipilar[5]areno como sensor supramolecular luminescente en medio acuoso

S.C. Begué<sup>a,b</sup>, D. Zanotto<sup>a,b</sup>, A.V. Veglia<sup>a,b</sup> y N.L. Pacioni<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Orgánica, Córdoba, Argentina, X5000HUA

<sup>b</sup> Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET

\* e-mail: n.lpacioni@unc.edu.ar

Los sensores supramoleculares se definen como el receptor que al interactuar con un analito genera estructuras químicas dinámicas, mediada por enlaces no-covalentes, modulando la señal analítica.<sup>1-2</sup> Actualmente, entre los diferentes receptores que se conocen y pueden actuar como sensor supramolecular, resulta de

sumo interés explorar las aplicaciones analíticas de pilar[5]arenos, novedosos macrociclos cuya síntesis fue informada por primera vez en 2008.<sup>3</sup>

El objetivo de este trabajo fue evaluar la utilización de dimetoxipilar[5]areno (DMP5A, donde R: -CH<sub>3</sub>) como un sensor

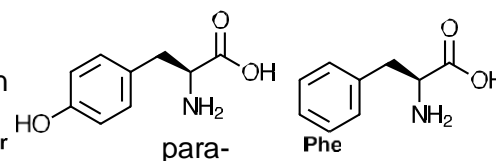
supramolecular luminescente, en medio acuoso, donde dada su baja solubilidad ha sido poco explorado, empleando los aminoácidos,

L-tirosina (Tyr) y L-fenilalanina (Phe) como analitos modelo.

DMP5A fue sintetizado a partir de un protocolo descrito en bibliografía donde se emplea ácido trifluoroacético como

catalizador de la reacción entre 1,4-dimetoxibenceno y  $\gamma$  Tyr

formaldehído en dicloroetano,<sup>4</sup> y caracterizado por RMN <sup>1</sup>H y espectrometría de masas. Se determinó el coeficiente de absorción molar ( $\epsilon$ , M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) en metanol a 295 nm con un valor de  $(39 \pm 2) \times 10^3$ . Luego, se analizó el comportamiento luminescente ( $\lambda^{ex}$ : 295 nm) en mezclas agua: 2% metanol y buffer fosfato pH 7: 2% metanol, observando emisión de fluorescencia con un máximo a 325 nm. Posteriormente, se evaluó el efecto del agregado de diferentes concentraciones de Tyr y Phe sobre la señal luminescente de DMP5A (0,256  $\mu$ M). En el caso de Tyr se observó incremento de la señal a 325 nm cuando la concentración del analito se encuentra en el intervalo 5 a 23  $\mu$ M, y una disminución de la señal cuando Tyr se encuentra en concentraciones similares a la del receptor. En el caso de Phe, se observó el fenómeno opuesto. Se discutirán estas observaciones en función de las características estructurales de los compuestos involucrados y al fenómeno de emisión inducida por agregación como potencial estrategia analítica.<sup>5</sup>



<sup>1</sup>You L, Zha D, Anslyn E, Chem. Rev., 115 (2015) 7840.

<sup>2</sup>Mako TL, Racicot JM, Levine M, Chem. Rev., 119 (2019) 322.

<sup>3</sup>Ogoshi T, Kanai S, Fujinami S, Yamagishi T, Nakamoto Y, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 5022.

<sup>4</sup>Boinski T, Szumna A, Tetrahedron, 68 (2012) 9419.

<sup>5</sup>Yang QY, Zhang YM, Ma XQ, Dong HQ, Zhang YF, Guan WL, Wei TB, Lin Q, Spectrochim. Acta A, 240 (2020) 118569.

## Determinación de Se en alimentos mediante generación fotoquímica de vapores acoplado en línea a espectrometría de absorción atómica

**Jaime Palatnik**<sup>a,b</sup>, **Agustín Londonio**<sup>a,b</sup>, **Ezequiel Morzán**<sup>a</sup>, **Rodolfo Wuilloud**<sup>c,d</sup> **Patricia Smichowski**<sup>a,c</sup>\*

<sup>a</sup> Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Química, Av. Gral Paz 1499, 1650KNA-San Martín, Buenos Aires, Argentina.

<sup>b</sup> Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA), Universidad de San Martín, Martín de Irigoyen 3100, 1650-San Martín, Buenos Aires, Argentina.

<sup>c</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Av. Godoy Cruz 2290, C1425FQB, Buenos Aires, Argentina

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

La generación fotoquímica de vapores (PVG) es una técnica de introducción de muestra de alta sensibilidad que puede ser acoplada a diferentes detectores. La muestra es incorporada al espectrómetro en forma de vapor generado por una reacción fotoquímica que produce especies volátiles del analito a partir de ácidos orgánicos de bajo peso molecular y exposición a luz UV.

Se optimizó un método PVG acoplado a espectrometría de absorción atómica (PVG-AAS) para la determinación de Se mediante el estudio de las variables químicas y físicas como: concentración de ácidos orgánicos (ácido fórmico y acético) en una mezcla, caudales de gas transportador (Ar) y de reacción ( $H_2$ ), temperatura y tiempo de irradiación.

El uso de la mezcla de ácidos frente al uso de éstos en forma independiente mostró una mayor eficiencia en la producción de especies volátiles del analito. Los valores óptimos fueron 1,5 % y 5 % v/v para los ácidos fórmico y acético respectivamente. Se verificó la función del Ar como gas transportador y su contribución a la separación de las especies volátiles de la fase líquida con un valor óptimo de caudal de 120 mL  $min^{-1}$ . Para completar el proceso de atomización en la celda de cuarzo es necesario un caudal mínimo y suficiente de  $H_2$  cuyo valor óptimo fue 5 mL  $min^{-1}$ . El tiempo de irradiación fue optimizado mediante la operación a un caudal fijo de flujo de muestra y distintas longitudes de fotorreactor. Siendo 3,4 m la longitud que refleja el tiempo de irradiación con mayor eficiencia de reacción. La temperatura de ingreso al fotorreactor también se evaluó y no se observaron cambios significativos en la señal analítica. Por otro lado, se ensayaron dos estrategias de tratamiento de muestra: extracción con ácido fórmico y digestión con microondas.

Bajo las condiciones optimizadas se alcanzó un límite de detección (LOD) de 1,1 ng  $mL^{-1}$  ( $3\sigma$ ). Se analizaron muestras de ajo y nueces y las concentraciones de Se se detectaron en un rango entre 0,36 y 248  $\mu g g^{-1}$ . El método fue evaluado mediante la comparación con ICP-MS utilizando una prueba de región elíptica de confianza conjunta (EJCR), obteniendo buenos resultados. Se calculó además la eficiencia de generación de las especies volátiles de Se que resultó comparable con otros datos reportados en la literatura.

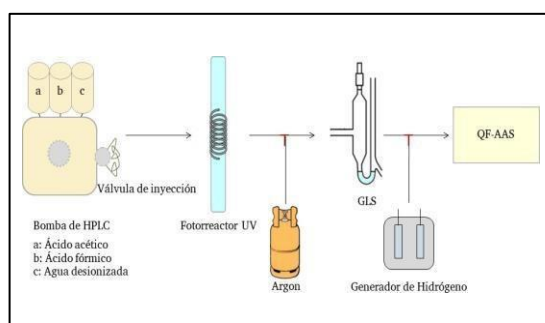


Figura 1 – Sistema PVG

## Sistema portátil para la determinación de fósforo en bebidas alcohólicas gasificadas tipo cola por imagenoespectroscopía multiespectral

**Franco Pecini, Brisa Budareto, Christian Amarilla, Francisco D. Ávila Orozco\*, Mariano Garrido, Claudia Domini**

Instituto de Química del Sur (INQUISUR), Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS) - CONICET,  
Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, B8000CPB  
\* e-mail: francisco.avila@live.com.ar

El contenido de fósforo (P) en bebidas alcohólicas gasificadas se informa como la cantidad en gramos de pentóxido de difósforo ( $P_2O_5$ ) por cada 100 mL de bebida y se determina como P total usando el método de Murphy-Riley descrito en la norma oficial, AOAC 995-11. Este método consiste en realizar una determinación espectrofotométrica a 823 nm del complejo azul de fosfomolibdato de sodio (PMB) que se forma a partir de los  $PO_4^{3-}$  solubles de la muestra de bebida (pre-calcinada) en presencia de molibdato de sodio ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ) como complejante, ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) como reductor, tartrato de antimonio y potasio ( $K_2Sb_2(C_4H_2O_6)_2$ ) como catalizador, y calentamiento vigoroso. En este trabajo, se propone una metodología alternativa para la determinación del contenido de P total en bebidas gasificadas tipo cola basada en una modificación al método de Murphy-Riley. Esta consiste en reemplazar el  $C_6H_8O_6$  y el  $K_2Sb_2(C_4H_2O_6)_2$  por una solución ácida de cloruro estañoso ( $SnCl_2 / H_2SO_4$ ), y en sustituir la espectroscopía UV-Vis por un sistema portátil constituido por un smartphone, un portaceldas doble diseñado a medida e impreso en 3D y retroiluminado con luz ambiente para la adquisición de imágenes multiespectrales. En esta propuesta, para la determinación de P en muestras de bebidas gasificadas tipo cola, se preparó una serie de soluciones estándar de P en un rango de concentraciones de 0,007 a 0,07 g  $P_2O_5 / 100$  mL, mezclando volúmenes crecientes de una solución de trabajo 0,001 M de  $PO_4^{3-}$ , 1 mL de una solución 0,015 M de  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  en  $H_2SO_4$  0,25 M, 200  $\mu$ L de una solución 0,025 M de  $SnCl_2$  en  $H_2SO_4$  1 M y llevando a volumen a 5 mL con agua destilada. Las imágenes multiespectrales del complejo de PMB se obtuvieron a los 5 min con la cámara de un smartphone Samsung Galaxy S20 FE acoplada al portaceldas portátil y se procesaron usando el software ImageJ. Las variables químicas involucradas en la formación del complejo de PMB fueron optimizadas mediante un diseño factorial completo  $2^3$ . De esta manera, se evaluó el efecto de la concentración del complejante, del tipo de ácido (HCl y  $H_2SO_4$ ) y del reductor ( $C_6H_8O_6$  y  $SnCl_2$ ), en la formación del PMB y la señal medida. Por otra parte, los parámetros de captura de las imágenes multiespectrales obtenidas con la cámara del smartphone, tales como el valor ISO (80), la velocidad de captura (1/350 s), el tipo de enfoque (Automático), el balance de blancos (5700 K), el modo de medición (Matricial) y la relación de aspecto (9:16), fueron configurados manualmente para obtener imágenes con una exposición correcta y uniforme durante la calibración del método y el análisis de las muestras. Posteriormente, en el procesamiento de estas imágenes, se obtuvieron los valores de intensidad lumínica que se correlacionaron con el contenido de P de las soluciones estándar, lo cual resultó en un método con un LOD de 0,0022, un LOQ de 0,0066 g  $P_2O_5 / 100$  mL, un rango lineal de 0,0072 a 0,0684 g  $P_2O_5 / 100$  mL y un  $R^2 = 0,995$ . El análisis de las imágenes de 8 muestras de bebidas gasificadas tipo cola arrojó que el contenido medio de P en estas fue de  $0,044 \pm 0,007$  g  $P_2O_5 / 100$  mL ( $< 0,07$  g  $P_2O_5 / 100$  mL, límite máximo establecido en el CAA). Los resultados obtenidos mediante el método propuesto fueron validados exitosamente luego de contrastarlos con los obtenidos con el método de referencia. Así, el método aquí propuesto, resulta una alternativa eficaz, rápida y sencilla, económica y versátil para la determinación del contenido de P en bebidas gasificadas tipo cola.

## Determinación de cobre en calcopirita sulfurada

Quiroga, V.<sup>1</sup>, Orozco, I.<sup>1</sup>, Hidalgo, N.<sup>1</sup>, Bazán, V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> UNSJ- Instituto de Investigaciones Mineras, Capital, San Juan, Argentina, CP: 5400

<sup>2</sup> CONICET - UNSJ-Instituto de Investigaciones Mineras, Capital, San Juan, Argentina, CP: 5400  
virgiquiroga@unsj.edu.ar

En Argentina los minerales sulfurados de cobre más comunes son los sulfuros primarios como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). <sup>1</sup>Este mineral es considerado muy refractario cuando en la extracción de los metales, se utilizan procesos hidrometalúrgicos de lixiviación.

En base a los diferentes estudios abordados se busca poder utilizar la combinación de métodos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, obteniendo una sinergia favorable frente a la combinación de ambos procesos para lograr optimizar la obtención de cobre del mineral sulfurado. Por lo cual, en la presente investigación se estudia la lixiviación de calcopirita previamente sulfurizada<sup>2</sup>. Dado que la recuperación del cobre desde calcopirita a través de este proceso es compleja, principalmente porque la disolución tiene una cinética muy lenta en la mayoría de los medios de extracción.

Para el proceso pirometalúrgico los parámetros estudiados son: rango de temperatura de tostación comprendido entre 300°C, 350°C y 400°C, periodo de tiempo de reacción entre 20 min, 30 min y 45 min y concentraciones de azufre elemental del 2 al 6%. Destacando que, se trabajó con diferentes relaciones molares y mediante el análisis de resultados de la variación de la concentración de Cu y Fe para distintas temperaturas y tiempos de sulfuración se obtuvo la mejor respuesta para las condiciones de  $\text{Cu:Fe:S}=1:1:1$ . La caracterización de reactivos y productos para la tostación se obtiene mediante técnicas de DRX y caracterización química mediante técnica de espectrofotometría de absorción atómica, de ellos se obtuvo el análisis de los datos experimentales que indica que la sulfuración de calcopirita es rápida.

En el proceso hidrometalúrgico, el objetivo es determinar las condiciones óptimas para disolver selectivamente el cobre contenido en el mineral, Las concentraciones del agente lixiviantes para los diferentes ensayos son: 0.2M, 0.4M, 0.6M, tomando muestra cada una hora de la solución enriquecida. El rango de temperaturas de lixiviación es de 25°C a 90°C, los tiempos de lixiviación es desde el inicio hasta las 4 hrs; para el análisis de pH de lixiviación se trabaja con los valores de pH:1 y pH:2; y finalmente para la variación en las velocidades de agitación se estudia un rango de 380 a 680 rpm. La caracterización de las soluciones de lixiviación se llevo a cabo mediante técnica de espectrofotometría de absorción atómica. Concluyendo, experimentalmente se obtiene que las variables optimas operacionales encontradas son las siguientes: concentración de solución lixivante  $[\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}] = 0,2\text{M}$ ; temperatura de lixiviación  $T = 80^\circ\text{C}$ ; pH de lixiviación = 1; tiempo de lixiviación= 3 y 4 h, siendo coincidentes con los parámetros obtenidos del análisis de la superficie de respuesta y del análisis termodinámico. Con lo cual se logra determinar las condiciones óptimas para obtener una recuperación de Cu del 94% prevaecido que no se observa ninguna disolución del hierro presente en las fases mineralógicas obtenidas.

<sup>1</sup>Asghar Azizi, Mojtaba Masdarian, Ahmad Hassanzadeh. "Parametric Optimization in Rougher Flotation Performance of a Sulfidized Mixed Copper Ore". Minerals 2020, 10, 660.

<sup>2</sup>J.C. Fuentes-Aceituno, G.T. Lapidus, F.M. Doyle. "A kinetic study of the electro-assisted reduction of chalcopirite". Hydrometallurgy 92(1-2), 26-33, 2008.

## Análisis no destructivo mediante EDXRF de pasturas, reservas forrajeras y material foliar: Determinación de Mn y Zn

**Silva, Javier<sup>a,b</sup>, Belluzzi Marcelo<sup>a,b</sup>, Bühl, Valery<sup>a</sup>, Pistón, Mariela<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Grupo de Análisis de Elementos Traza y Desarrollo de Estrategias Simples para Preparación de Muestras (GATPREM), Química Analítica (DEC), Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

<sup>b</sup>Programa de Posgrados de la Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

\* e-mail: jsilva@fq.edu.uy

El rol y la importancia de los minerales en la sanidad animal y sanidad foliar, y en particular de los denominados micronutrientes (Co, Cu, Mn, Zn y Se) es bien conocida, debido a que tanto su deficiencia como exceso están relacionados con cuadros de enfermedad tanto en animales como en vegetales. En el caso del ganado, los alimentos suministrados son la principal fuente de aporte de minerales, por lo tanto, disponer de información del contenido de estos en los diferentes tipos de alimento (pasturas, granos, raciones y reservas forrajeras) es de suma relevancia. Debido a lo anterior disponer de información sobre el contenido de minerales es de importancia ya que permite tomar acciones como ser la suplementación o fertilización.<sup>1, 2</sup>

Los métodos tradicionales que usualmente se llevan a cabo para la determinación analítica de elementos traza en matrices complejas como puede ser una pastura o cualquier material foliar requieren un pretratamiento de muestra, generalmente basado en digestiones vía húmeda con ácidos minerales, y frecuentemente con una digestión asistida por microondas. Posteriormente, la determinación se realiza mediante alguna técnica de espectrometría atómica.

### Objetivo

Explorar la aplicación de la espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (EDXRF) para la determinación de Mn y Zn en muestras de pasturas, reservas forrajeras y material foliar como una alternativa de análisis rápido sin pretratamiento de muestra.

EDXRF es una técnica espectroscópica no destructiva, multielemental que permite la determinación de la composición elemental cuali y cuantitativa de forma directa sobre la muestra sólida.

En una primera etapa, las muestras se secaron a 60°C por 48 horas y luego se realizó una molienda mediante un molino de cuchillos. Las muestras pulverizadas y secas se prensaron utilizando una prensa neumática de laboratorio de 20 bars generando *pellets* de 13 mm de diámetro. Las determinaciones analíticas fueron realizadas en un espectrómetro EDXRF Shimadzu EDX-7200, irradiando las muestras a 40 KeV con un colimador de 5 mm y en atmósfera de aire. La calibración (método de parámetros fundamentales) fue realizada utilizando material de referencia certificado de material vegetal (Embrapa – *Brachiaria Brizantha* cv).

Adicionalmente, la veracidad fue evaluada mediante ensayos de recuperación sobre material de referencia certificado *Apple Leaves* (NIST Standard Reference Material 1515), que se colocaba en cada corrida de análisis de muestras, obteniéndose resultados de entre 97-101 % y 93-105 % para el Mn y Zn respectivamente. El método fue aplicado a la determinación de Mn y Zn en 10 muestras vegetales y los resultados fueron estadísticamente comparables a los obtenidos mediante digestión asistida por microondas y posterior determinación mediante FAAS.

### Conclusiones

Utilizando EDXRF fue posible determinar de forma rápida y sencilla Mn y Zn en muestras de origen vegetal, logrando de esta forma una reducción sensible de los costos, tiempos de análisis y estando en mejor acuerdo con los principios de la Química Analítica Verde.

<sup>1</sup> Hefnway, A.E.; Pérez, J.T., Archivos de Ciências Veterinárias e Zoologia da Uniapar, 11 (2008), 153-165.

<sup>2</sup> Zoppolo, R.; Fasiolo, C., Revista INIA, 47 (2016), 27-30.  
<http://www.ainfo.inia.uy/digital/bitstream/item/6397/1/Rev.INIA-2016-No47-p.27-30.pdf> (Acceso 1 de junio de 2023).

### Agradecimientos

Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC) y PEDECIBA-Química. Los autores agradecen el acceso al Centro de Formación Integrada (CeFI), Facultad de Química, Universidad de la República.



## ANÁLISIS DE SUPERALEACIONES DE INTERÉS NUCLEAR POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL

**Valenzuela L.<sup>a</sup>, González F.<sup>a</sup>, Babay P.A.<sup>a</sup>, Martín S.<sup>a</sup>**

a: Laboratorio de Fluorescencia de rayos X, Gerencia Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes.  
e-mail: frx@cnea.gov.ar

Las superaleaciones poseen propiedades físicas, como alta resistencia a elevadas temperaturas o a la corrosión, las cuales las vuelven de gran utilidad en un entorno como el de un reactor nuclear, que opera bajo condiciones extremas. Por ejemplo, el Inconel 690 se utiliza como material constitutivo de los generadores de vapor y reemplaza al Inconel 600. El análisis químico de estas aleaciones resulta de gran interés debido a que sus propiedades dependen del cumplimiento de especificaciones técnicas bien definidas.

Las modalidades convencionales de la Fluorescencia de Rayos X, dispersiva en longitud de onda y dispersiva en energía, son ampliamente utilizadas en la cuantificación de aleantes y elementos mayoritarios, sin embargo los límites de detección resultan elevados para el análisis de impurezas al nivel de trazas y ultratrazas. En este trabajo se propone la fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) como una alternativa novedosa para el análisis de impurezas en aleaciones grado nuclear. Entre las ventajas que ofrece la técnica se destacan cortos tiempos de medición que permiten caracterizar el perfil elemental de la muestra y sus bajos costos de operación y mantenimiento.

Para el desarrollo y validación del método de análisis por TXRF se empleó el material de referencia Inconel 625 SRM 865. Los elementos preseleccionados para su cuantificación fueron: Cu, Mn, Ti, Nb y Co. Se digirieron las virutas de la aleación en agua regia y ácido fluorhídrico, utilizando un digestor por microondas. El digerido se midió en un espectrómetro S2 PICOFOX, se utilizó como estándar interno Ga (1 mg/L) sembrando en reflectores de cuarzo.

De estos análisis preliminares se pudo concluir que no es posible cuantificar Nb y Co a causa de la superposición espectral. En particular, el Nb presenta energías de emisión similares a las del Mo (fuente del tubo de rayos X). Se obtuvieron resultados favorables para el Mn y el Cu. En el caso del Mn, mediante la calibración de la sensibilidad frente al estándar interno (Ga) y la medición de soluciones control preparadas en el laboratorio, se pudo evidenciar que no solo los elementos de la matriz influyen en la cuantificación sino también los ácidos utilizados en la digestión, por lo cual simulando la matriz se alcanzaron resultados altamente satisfactorios.

El límite de detección de Co en esta matriz resultó superior al límite instrumental de manera que no fue posible su cuantificación. En el caso del Ti, si bien la señal no presentaba superposición, debido a las altas señales de los elementos adyacentes el software no realiza un análisis correcto de la señal.

Finalmente, ya que la concentración de Cu en el SRM es cercana al límite de cuantificación del elemento en esta matriz, y debido al solapamiento que experimenta la señal de este elemento con la del Ni, elemento mayoritario, se obtuvo un resultado aceptable pero con una incertidumbre elevada.

Se presentarán las cifras de mérito calculadas para cada elemento en esta matriz y el análisis de las interferencias espectrales aquí descriptas.

## DETERMINACIÓN DE METALES EN MATRICES VEGETALES EN SUSPENSIÓN POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL (TXRF)

**Valenzuela L.<sup>a</sup>, González F.<sup>a</sup>, Babay P.A.<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Laboratorio de Fluorescencia de rayos X, Gerencia Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina, 1650  
e-mail: frx@cnea.gov.ar

La Fluorescencia de Rayos X es una técnica espectroscópica que permite el análisis químico multielemental de los elementos comprendidos entre el carbono y el uranio en muestras sólidas y líquidas. Es altamente selectiva, ya que la energía de emisión de la fluorescencia es característica para cada elemento. Debido a su geometría, el arreglo de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), disminuye la absorción de la matriz de la muestra minimizando así su interferencia. Es posible medir analitos en suspensión, lo cual es significativo a la hora de analizar trazas metálicas en vegetales, ya que permite evitar costosas digestiones ácidas.

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un método para la determinación de metales de interés nuclear y ambiental, en matrices vegetales, mediante la técnica de TXRF, sin digestión previa de la muestra y utilizando una mínima cantidad de muestra. Para evaluar el método, se midió la concentración de distintos elementos en dos materiales de referencia certificados (CRM) de hojas de espinaca (*MRC 1570a Trace elements in Spinach leaves, NIST*) y repollo blanco (CRM BRC – 679) a partir de suspensiones tanto en agua como en agarosa. Para esto se pesó 20 mg de los CRM en tubos eppendorf, se agregó 10 uL de solución de Ga 1000 mg/L, estándar interno, y se llevó a 1 mL final de solución.

Se estimaron las cifras de mérito como precisión y exactitud para los elementos K, Ca, P, Mn, Ni, Cu, Zn y Sr. Se evaluó el sesgo mediante un test *t* y la precisión en base al coeficiente de variación de Horwitz. Tanto la suspensión en agarosa como la suspensión en agua presentaron resultados muy promisorios, logrando un análisis multielemental de vegetales en muy poco tiempo y con mínima preparación de muestra. Las diferencias relativas porcentuales entre el valor obtenido del promedio de 15 determinaciones y el valor certificado se encuentran por debajo de 10 % para todos los elementos, excepto K. Las RSD% se encuentran por debajo del 10 %, excepto para el elemento Ni, el cual se encuentra en muy baja concentración. Aunque los dos métodos tienen performances analíticas similares, se observa que la suspensión en un medio de agarosa se mantiene estable por más tiempo que en agua, lo que facilita la preparación de la muestra y el sembrado en el reflector.

A partir de los resultados obtenidos, tanto de los sesgos como de la repetibilidad, se pudo concluir que la metodología utilizada es adecuada a la hora de medir metales en matrices vegetales por TXRF, con las ventajas de ser rápida, utilizar una mínima cantidad de muestra (20 mg) y de reactivos, y generando una mínima cantidad de residuos.



# SECCIÓN SPA

---

## SEPARACIONES ANALÍTICAS



## DETERMINACIÓN DEL PERFIL DE ANTIOXIDANTES Y DE LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE TOTAL EN HOJAS DE STEVIA MEDIANTE EL DESARROLLO DE METODOLOGÍAS DE ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA

**Agustín Acquaviva\*, Cecilia Castells**

LIDMA (Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos), Facultad de Cs. Exactas, UNLP, La Plata, Buenos Aires, Argentina, 1900.

\* e-mail: aacquaviva@quimica.unlp.edu.ar

Se desarrollaron metodologías analíticas para la determinación del perfil de antioxidantes y la capacidad antioxidante total (TAC) en hojas de Stevia, con el fin de que estas herramientas permitan incrementar el conocimiento composicional y aumentar el valor agregado de este aditivo natural utilizado comúnmente como endulzante en alimentos y bebidas. La planta Stevia rebaudiana Bertoni es conocida por sus compuestos glicosídicos (esteviósidos) con un intenso poder edulcorante de hasta unas 300 veces más que el azúcar de mesa, pero se trata de una especie que también posee un gran porcentaje y variedad de compuestos (poli)fenólicos y antioxidantes, que resultan de gran importancia para la salud humana<sup>1</sup>. Por la presencia y cantidad de estos antioxidantes, la Stevia es valorada también en la industria farmacéutica y cosmética.

Las metodologías analíticas desarrolladas en el presente trabajo para la resolución de mezclas complejas de compuestos (poli)fenólicos y antioxidantes se basan en un sistema HPLC- DAD-FLD con y sin derivatización post-columna (PCD). Los perfiles obtenidos por HPLC-DAD por detección directa (280 nm) son muy ricos pero muy complejos dado que se observan múltiples señales no específicas. El uso de HPLC con PCD se fundamenta desde una perspectiva de selectividad de detección (por DAD) de polifenoles y antioxidantes en los extractos de hojas. En este trabajo se empleó el agente derivatizante CUPRAC (CUPric Reducing Antioxidant Capacity) que, hasta el momento, no ha sido utilizado en este tipo de muestras y presenta numerosas ventajas frente a otras reacciones específicas como FRAP, DPPH y ABTS para antioxidantes<sup>2</sup>: I) El reactivo es más estable y la cinética de reacción es rápida. II) El potencial redox es inferior al resto, haciéndolo más selectivo. III) El CUPRAC depende mucho menos de la lipofiliencia fenólica, los efectos estéricos, la composición del solvente, el pH, entre otras. Estas reacciones comúnmente se utilizan para determinaciones espectrofotométricas de la TAC, lo cual arroja un valor absoluto y total, que no representa la identidad o en todo caso el perfil selectivo de los compuestos antioxidantes presentes en la muestra. Es por esto que se seleccionó la reacción post-columna del CUPRAC frente a los antioxidantes, para registrar el perfil cromatográfico a través de los cambios de absorción que se registran a 450 nm. La diferencia en los perfiles directos y derivados de las diferentes muestras puede orientar hacia la detección de componentes específicos, y provee información para la caracterización de las muestras, por ejemplo, de acuerdo a su origen y condiciones de cultivo, pudiendo así incrementar el valor agregado de este endulzante natural.

El desarrollo experimental comprendió la optimización de la metodología de extracción (considerando variables como temperatura, química del solvente, entre otras), y de las condiciones de separación cromatográficas las cuales incluyen las condiciones de PCD en cuanto a caudales, tiempo de reacción y tamaño del lazo de reacción.

<sup>1</sup> N. S. Kolate, H. Mishra, S. G. Kini, G. Raghavan, T. B. Vyas, *Chromatographia*, vol. 84, 21–26, 2021.

<sup>2</sup> R. L. Prior, X. Wu, and K. Schaich, *J. of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 53, 4290–4302, 2005.

## Desarrollo y validación de un método por LC-MS para cuantificar octadecilamina en el circuito secundario de una central nuclear

**Bettina Bosco Ackerman<sup>a\*</sup>, Silvana Martín<sup>a</sup>, Mauricio Chocrón<sup>a</sup> y Paola Babay<sup>a</sup>.**

a: Comisión Nacional de Energía Atómica – Centro Atómico Constituyentes

\* e-mail: bettinaackerman@cnea.gov.ar

Uno de los métodos para minimizar los fenómenos de corrosión generalizada y corrosión asistida por flujo (FAC) en el circuito secundario de un reactor nuclear se basa en la adición de aminas formadoras de film (FFA). Estos son compuestos que pueden formar una película adherente sobre los materiales limitando el contacto del agua con el metal base o el óxido pasivante y disminuyendo así la tasa de corrosión. Una de las FFA más comúnmente utilizada es la Octadecilamina (ODA), una amina alifática de 18 C. Se introduce como una emulsión en el sistema secundario. La forma de determinar la cantidad que debe inyectarse de esta emulsión para garantizar que todas las superficies estén cubiertas por el film hidrofóbico, es mediante el seguimiento de la concentración de ODA en los distintos puntos del sistema. Como la técnica analítica actualmente utilizada no es específica, ni posee los límites de detección adecuados, el objetivo del trabajo fue desarrollar un método que permitiera la cuantificación de la ODA en agua en el rango de concentraciones esperables en el circuito secundario (0,2 – 2 ppm) y que no presentara interferencias con otras aminas presentes en el sistema (Morfolina, Etanolamina, Hidracina) ni con otras FFA.

Se desarrolló un método por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS) utilizando un equipo Shimadzu 2020 con ionización por electroespray (ESI-MS). La ODA se analizó a partir del ion molecular protonado  $[M+H]^+$  de  $m/z$  270. En la emulsión comercial también se identificó el ion molecular con  $m/z$  242 correspondiente a la Hexadecilamina, otra FFA. El factor de separación cromatográfico de estas señales fue de 1,56. La técnica desarrollada fue validada siguiendo los lineamientos de las guías internacionales<sup>1,2</sup>. El método resultó selectivo y el estudio de linealidad permitió establecer el ámbito de trabajo y concluir que el modelo lineal es adecuado para los fines de la calibración y es explicativo en un 99,8%. El LOD resultó de 0,0018 mg/l, que coincide con el valor de concentración para el cual la relación señal ruido  $S/N = 3$ . Las recuperaciones medias obtenidas para niveles de fortificación de 10 y 200 % fueron de 113 % y 102 % respectivamente ( $n = 6$ ). La precisión intermedia fue de 1,93 % (CV) ( $N = 20$ ). Si bien no se observó efecto matriz, se identificaron fuentes de supresión iónica en el procesamiento de muestras, como el uso de ciertos componentes plásticos cuyos efectos se lograron mitigar o bien utilizando otro material o realizando sucesivos lavados con metanol. De acuerdo a los ensayos de estabilidad, las muestras acuosas diluidas al medio en un solvente orgánico al momento de la toma de muestra, resultaron estables por más de una semana permitiendo el análisis de muestras reales tomadas en planta y luego medidas en los laboratorios de CNEA.

<sup>1</sup> Eurachem, The Fitness for Purpose of Analytical Methods, Second Edition, 2014.

<sup>2</sup> Nordtest, NT TR 537, Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories, edition 4, 2017.

## Desarrollo y validación de una metodología para la determinación de cannabidiol (CBD) y tetrahidrocanabinol ( $\Delta^9$ -THC) en aceite de cannabis comercial mediante HPLC-DAD

**Cabañez Pisoni, Claudia<sup>a,b\*</sup>; Cianchino, Valeria Andrea<sup>a,b</sup>; Mariño Repizo, Leonardo<sup>b,c</sup>.**

<sup>a</sup> Laboratorios Puntanos, Ciudad de San Luis, San Luis, Argentina, CP: 5700

<sup>b</sup> Facultad de Química Bioquímica y Farmacia UNSL, Ciudad de San Luis, San Luis, Argentina, CP: 5700 c Instituto de Química de San Luis-CONICET, Ciudad de San Luis, San Luis, Argentina, CP: 5700

\* e-mail: claudiacabanezpisoni@gmail.com

*Cannabis sativa L* contiene una gran variedad de constituyentes naturales, de los cuales, se han aislados e identificados distintos compuestos orgánicos, pertenecientes a la categoría de los cannabinoides<sup>1</sup>. Estos se pueden dividir en las siguientes familias: cannabidiol (CBD), cannabigerol (CBG),  $\Delta^9$ -tetrahidrocanabinol ( $\Delta^9$ -THC),  $\Delta^8$ -tetrahidrocanabinol ( $\Delta^8$ -THC), cannabinol (CBN), Cannabicromeno (CBC), cannabielsoina (CBE), cannabinodiol (CBND), cannabiciol (CBL) y cannabitriol (CBT)<sup>2</sup>. Las familias más significativas son CBD y  $\Delta^9$ -THC (denominado usualmente como THC), ya que son los dos principales biomarcadores en el aceite de cannabis comercial<sup>3</sup>. En el caso del CBD, es el componente farmacéutico activo de mayor interés, por su acción antipsicótico, ansiolítico, antiemético, analgésico, miorelajante, reducción de convulsiones y mejoras en pacientes diagnosticados con autismo. En contraparte, THC es el principal constituyente psicoactivo del cannabis, y es la razón por la que este es usado con fines recreacionales. Por lo tanto, las pruebas de calidad para los cannabinoides son esenciales para el conocimiento exacto de los productos de cannabis, a lo que se denomina la "potencia" de cannabis, la cual está normalmente reservada para la cuantificación de los principales cannabinoides, específicamente ácido tetrahidrocanabinólico (THCA), THC, CBD y CBN<sup>4</sup>. Por ello, el presente trabajo se enfocó en la validación de las variables metodológicas para la determinación de CBD y THC en muestras de aceite de cannabis.

Para el análisis de CBD y THC, se compararon cuatro sistemas de extracción: a) mezcla de metanol/clorofórmico (9:1), b) agua/metanol (1:4) c) agua/acetonitrilo (1:1) y d) acetonitrilo puro. Se tomó una masa de muestra de 20 mg de aceite de cannabis a los cuales se les añadió un volumen de 2,5 mL de la mezcla de solventes, y se sometió a extracción asistida con baño ultrasónico en frío, luego se centrifugó en frío. Se diluyó en metanol un volumen de 250  $\mu$ L de sobrenadante, y luego se filtró (Nylon 0,45  $\mu$ m) previamente a la inyección del sistema cromatográfico. Para el análisis cromatográfico, se estudiaron dos columnas cromatográficas, C18 Kinetex® 2,6  $\mu$ m (50x2,1 mm) y C18 SilicaChrom® 3  $\mu$ m (100x4,6 mm), registrando el espectro a una longitud de onda de 220 nm a lo largo de la corrida cromatográfica. Se obtuvieron picos con un tiempo de retención de 3,9 minutos para CBD y 8,7 minutos para THC, usando la columna SilicaChrom®. Se evaluó la pureza del espectro de absorción en el pico cromatográfico para identificar a tales cannabinoides. Asimismo, se evaluaron distintas variables cromatográficas, tales como la temperatura de la columna y la composición y flujo de la fase móvil, encontrándose una adecuada eficiencia cuando se empleó 25°C y 85% metanol y 15% de agua a un flujo de 1 mL/min. El sistema cromatográfico utilizado para este estudio fue un Dionex UltiMate 3000 UHPLC con un detector por arreglo de diodos (PDA). Los límites de detección y cuantificación fueron 0,1  $\mu$ g/mL y 0,3  $\mu$ g/mL respectivamente. Para la aplicación de la metodología se analizaron distintas muestras de aceites de cannabis ( $n=15$ ) de producción tanto artesanal como comercial.

<sup>1</sup>ElSohly, M.A., Radwan, M.M., Gul, W., Chandra, S. & Galal, A. Phytochemistry of Cannabis sativa L. En: Kinghorn, A., Falk, H., Gibbons, S. & Kobayashi, J. Eds. Phytocannabinoids. Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, 2017.<sup>2</sup> Radwan, M.M., Wanas, A.S., Chandra, S. & ElSohly, M.A. Natural Cannabinoids of Cannabis and Methods of Analysis. En: Chandra, S., Lata, H. & ElSohly, M. Eds. Cannabis sativa L. - Botany and Biotechnology, 2017.

<sup>3</sup>Zivovinic, S., Alder, R., Allenspach, M. D. & Steuer, C, Journal Analytical Science Technology, 9 (2018) 27.

<sup>4</sup>Analakattillam, S., Langsi, V. K., Hanrahan, J. P. & Moore, E, Scientific Reports, 12 (2022) 12453.

## Determinación simultánea de terpenos y cannabinoides en flores de cannabis por medio de cromatografía de líquidos bidimensional (LCxLC)

**Caruso, Sebastian Javier<sup>a\*</sup>; Acquaviva, Agustín<sup>a</sup>; Lemus Müller, Julian<sup>b</sup>; Castells, Cecilia<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos, LIDMA (Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CIC-PBA), La Plata, Buenos Aires, 1900

<sup>b</sup> Sur Genetics S.A, La Plata, Buenos Aires, 1900

\* e-mail: sebastiancaruso.1996@gmail.com

Las flores de cannabis contienen una alta cantidad de moléculas, siendo los cannabinoides los más estudiados, por sus efectos terapéuticos y psicoactivos. Sin embargo, además de los cannabinoides existen múltiples familias de compuestos presentes en la flor, entre ellos los terpenos, que imparten las características organolépticas de la variedad. También se ha descrito una sinergia de algunos terpenos con los cannabinoides que modifican su acción farmacológica.

Los terpenos suelen ser altamente volátiles, esto facilita su análisis a través de cromatografía gaseosa (CG) acoplada a detector de masas o ionización por llama dado los bajos límites de detección que se pueden alcanzar.<sup>1</sup> Por otro lado, algunos cannabinoides contienen grupos carboxilo en su estructura, que al ser analizados a través de CG se convierten en otros cannabinoides por decarboxilación a las temperaturas del inyector, y por este motivo suelen analizarse por HPLC.<sup>1</sup> El interés en este tipo de muestras es actualmente por ambas familias de constituyentes, aunque dada la complejidad de la muestra por la alta cantidad de componentes presentes, hace que no exista hasta el momento una metodología que permita la separación y detección en simultáneo de ambas familias sin producir la decarboxilación de los ácidos.

En este trabajo se desarrolló y optimizó un método que permitió la separación y la detección simultánea de cannabinoides y terpenos. Para ello se utilizó la técnica de cromatografía de líquidos bidimensional en línea en modo completo (LCxLC) con detección uv-vis.

El equipo se representa en la figura 1. El mismo consta de dos bombas y dos columnas independientes (una para cada dimensión separativa). La independencia entre ambas dimensiones está provista por la bomba divisora de flujo que permite fraccionar el eluyente que sale de la 1<sup>o</sup>D que será luego sub-muestreado por la válvula de interface para la 2<sup>o</sup>D. La muestra ingresa inicialmente por el autoinyector de la 1<sup>o</sup>D y en este caso, se utiliza un detector DAD a la salida de la columna 2<sup>o</sup>D.

En base a un estudio de optimización separativa 1<sup>o</sup>D previo,<sup>2</sup> en este trabajo se realizó la optimización bidimensional de un sistema RPxRP usando una columna Ciano 1<sup>o</sup>D y C18 en la 2<sup>o</sup>D, con MeOH y ACN como modificadores orgánicos, respectivamente.

Usando una mezcla de estándares conteniendo 31 componentes (21 terpenos y 10 cannabinoides) se estudiaron las principales variables separativas de la 2<sup>o</sup>D como tiempo de gradiente y de reequilibrio, caudal, temperatura y

gradiente de elución, a fin de obtener la mayor capacidad de picos). Así mismo se incluyó el estudio de los volúmenes fraccionados por la bomba divisora de flujo (a través de la variación del caudal) a fin de contemplar la diferencia en concentración entre algunos terpenos y cannabinoides en las muestras reales, que pueda influir también sobre la diferencia de sensibilidad de detección.

El método cromatográfico desarrollado fue aplicado a distintas muestras de flores de cannabis de distinta variedad genética a fin de establecer un perfil cualitativo característico, y poder así, generar un mapeo de la variabilidad de los perfiles químicos entre las diversas variedades genéticas.

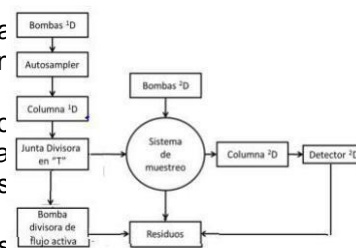


Figura 1: Diagrama del sistema 2D-LC.

<sup>1</sup>Giese MW, Lewis MA, Giese L, et al. Development and validation of a reliable and robust method for the analysis of cannabinoids and terpenes in cannabis. J AOAC Int. 2015;98:1503–1522.

<sup>2</sup>Caruso S, Acquaviva A, Castells C, (Octubre 2022), Desarrollo de una metodología en cromatografía de líquidos bidimensional en línea (2D-HPLC) aplicada a la separación simultánea de cannabinoides y terpenos, 7° Congreso Uruguayo de Química Analítica

## Espección de arsénico en agua de consumo humano mediante cromatografía iónica con detección amperométrica.

**Lucía Falchi<sup>a,b,\*</sup>, Eduardo Méndez<sup>c</sup> Alicia Mollo<sup>a,b</sup>, Alexandra Sixto<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Unidad de Análisis de Agua, Facultad de Química, Udelar. Montevideo, Uruguay

<sup>b</sup> Área Química Analítica, Facultad de Química, Udelar. Montevideo, Uruguay

<sup>c</sup> Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Udelar. Montevideo, Uruguay.

\* e-mail: lfalchi@fq.edu.uy

El agua es uno de los recursos ambientales más valiosos ya que sustenta la vida. El acceso al agua potable es un derecho humano fundamental. La presencia de arsénico (As) en agua de consumo humano puede deberse a causas antropogénicas como efluentes industriales y el uso agrícola, o naturales de origen geológico.<sup>1</sup> El arsénico presente en las aguas es mayoritariamente inorgánico variando la distribución de sus especies de acuerdo con el potencial redox y el pH del medio. Dependiendo de su estado de oxidación, forma compuestos con distintos niveles de toxicidad, siendo las especies de As(III) más tóxicas que las de As(V).<sup>2</sup> Por ello, es relevante la distinción de las especies de arsénico y la determinación de las mismas. Además, es de interés para definir los límites y la seguridad del agua potable, así como la selección de tecnologías para su remoción.

Para la espección se emplean técnicas acopladas, como la cromatografía o la generación de vapor, a métodos de espectrometría óptica y de masas. En el presente trabajo se desarrolló una alternativa para la determinación de As(III) en aguas destinadas a consumo humano por cromatografía iónica con detección amperométrica.

Se empleó un cromatógrafo iónico (Dionex™ ICS 5000+) equipado con columna IonPac™ AS20 (4x250 mm), guarda columna IonPac™ AG20 (4x50 mm), loop de 100 µL y detección amperométrica (electrodo de trabajo de oro, contraelectrodo de platino y electrodo de referencia de plata / cloruro de plata).

Se optimizaron las siguientes condiciones: concentración de eluyente (KOH entre 8 y 20 mmol L<sup>-1</sup>) y voltaje del detector (entre 0,2 y 0,8 V). Las condiciones óptimas fueron elución isocrática con KOH 12 mmol L<sup>-1</sup> y voltaje 0,5 V. La temperatura de la columna y del detector fue de 30°C. Las muestras se filtraron a través de membrana de nitrato de celulosa de 0,2 µm. La cuantificación se realizó mediante calibración externa.

La linealidad se determinó en un rango de 3 a 25 µg L<sup>-1</sup> (6 niveles de concentración). Para evaluar la veracidad se realizaron fortificaciones a nivel de 10 µg L<sup>-1</sup> (n=6) obteniéndose recuperaciones entre 71 y 122 %. La detectabilidad se evaluó basándose en la relación señal/ruido con una razón de 3 para el límite de detección y de 10 para el límite de cuantificación. El límite de cuantificación obtenido es 5,2 µg L<sup>-1</sup>.

El método propuesto es simple, de bajo costo y presenta límites de detección y cuantificación adecuados para la determinación de As(III) en aguas destinadas a consumo humano.

<sup>1</sup>Bhat A, O Hara T, Tian F, Singh B. Environ. Sci.: Adv. (2023), 171

<sup>2</sup>Litter M, Armienta MA, Farias SS. IBEROARSEN (2009). CYTED.



## Nanoemulsión basada en líquidos iónicos (ILs) para la extracción y preconcentración de filtros químicos solares en muestras de agua

**Cintia J. Fernandez<sup>a\*</sup>, Natalia A. Gomez<sup>a</sup>, Gerardo M. Oresti<sup>b</sup>, Claudia E. Domini<sup>a</sup>, Marcos Grünhut<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Departamento de Química-Inquisur (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000

<sup>b</sup> INIBIBB, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000

\* e-mail: cintia.fernandez@uns.edu.ar

**Introducción.** Los filtros químicos solares son usados comúnmente en la elaboración de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PCFP). Luego de su uso pasan a formar parte de diferentes cuerpos de agua convirtiéndose en contaminantes que, a pesar de encontrarse en bajos niveles de concentración, pueden ocasionar efectos nocivos en diferentes organismos debido a su carácter lipofílico y potencial de bioacumulación<sup>1</sup>. Es por ello que la obtención de nuevos materiales y procedimientos sustentables para su extracción y preconcentración son de especial interés en Química Analítica. En este trabajo se presenta un método simple de extracción y preconcentración mediante una nanoemulsión preparada con dos líquidos iónicos para la determinación de octil p- metoxicinamato (OMC), 2-etilhexil salicilato (EHS), benzofenona-3 (BZ3) y 2-etilhexil 2-ciano-3,3- difenilacrilato (OCR) en diferentes muestras de agua.

**Métodos.** La nanoemulsión fue preparada mezclando cloruro de 1,3-didecil-2-metilimidazolio (DDmimCl), hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio (BmimPF<sub>6</sub>) y tritón X-100 (TX-100) en una concentración final de 0,025; 0,16 y 0,24 g%, respectivamente. El material se caracterizó mediante dispersión de luz dinámica (Malvern Zetasizer). El procedimiento de extracción y preconcentración se realizó colocando 10,0 mL de muestra/estándar en un tubo de centrifuga al que se le adicionaron 500 µL de solución buffer (pH=2,0) y 475 µL de la nanoemulsión. Posteriormente se añadió a la mezcla NaCl (concentración final 1,0%) y se sonicó (117 W) durante 150 s. Finalmente se centrifugó a 3500 rpm durante 120 s, se descartó el sobrenadante y se retomó la fase extractante con 100 µL de MeOH. La detección se realizó mediante un equipo de HPLC-UV (Agilent 1260) equipado con una columna C18 de fase inversa (partículas esféricas de 3,5 µm recubiertas con octadecilsilano, 100 × 4,6 mm) a 307 nm. La optimización de las variables del método (concentración de NaCl, volumen de extractante; tiempo, ciclos y potencia de sonicación y tiempo de centrifugación) se realizó mediante un diseño experimental Plackett-Burman.

**Resultados.** El material presentó un tamaño de gota (Z) de 12,32 nm y un índice de polidispersidad (Pdl) de 0,240. Las variables significativas fueron el tiempo (150 s) y potencia (117 W) de sonicación y volumen de extractante (475 µL). El rango lineal fue 5,0 - 50 µg L<sup>-1</sup> para EHS y 2,0 - 50 µg L<sup>-1</sup> para OMC, BZ3 y OCR. El LOD fue menor a 2,0 µg L<sup>-1</sup> en todos los casos. Se aplicó el método a diferentes muestras de aguas (pileta, arroyo, río y mar) las cuales fueron adicionadas con los filtros UV en dos niveles de concentración (7,0 y 20,0 µg L<sup>-1</sup>) obteniendo recuperaciones entre 82 y 110%. La precisión intradía e interdía expresada como RSD% fue menor al 6,7% (n=5; k=3). El factor de preconcentración calculado fue 100.

**Conclusión.** La combinación de dos ILs con diferentes polaridades y un tensioactivo en baja concentración permitió obtener una nanoemulsión capaz de extraer y preconcentrar filtros UV de carácter lipofílico en muestras de agua de diferente origen. El procedimiento general de separación/preconcentración y detección de los analitos fue sencillo y rápido (10 min/muestra). La performance analítica del método fue satisfactoria permitiendo la cuantificación de estos contaminantes en bajos niveles de concentración. Además, fue posible disminuir el consumo de reactivos, tiempo y energía involucrados en el proceso en comparación con otros métodos<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Magi E, Scapolla C, Di Carro M, Rivaro P, Ngoc Nguyen KT, Anal. Methods, 5 (2013) 428. <sup>2</sup>An J, Anderson JL, Talanta, 182 (2018) 74-82.

## Separación y cuantificación de micotoxinas producidas por especies de *Fusarium spp* mediante UHPLC-DAD

Maldonado, Florencia N.<sup>a\*</sup>, González, Roxana E.<sup>a,b</sup>, Bazterra, Delfina<sup>b</sup>, Caligiore Gei Pablo<sup>b</sup> & Quintas, Pamela Y.<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina, 5500.

<sup>b</sup>EEA La Consulta, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, La Consulta, Mendoza, Argentina.

<sup>c</sup>Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Cuyo, CONICET, Mendoza, Argentina, 5500.

\*email: maldonadoflorencia308@gmail.com

La cebolla (*Allium cepa L.*) es una de las hortalizas más cultivadas a nivel mundial, sin embargo, presenta como problema sanitario la podredumbre basal<sup>1</sup>. Esta enfermedad es causada por hongos de los géneros *Fusarium* y *Botrytis*, que generan pérdidas sustanciales durante la fase de crecimiento y almacenamiento de la cebolla. El principal compuesto producido por *Fusarium* e implicado en el desarrollo de la infección y la aparición de síntomas es el ácido fusárico (FA)<sup>1</sup>. No obstante, otras micotoxinas emergentes tales como la beauvericina (BEA) son foco de nuevas investigaciones en el sector agrícola, especialmente en frutas y hortalizas. Los objetivos de este trabajo fueron: 1) desarrollar y validar una metodología analítica mediante UHPLC-DAD para la detección y cuantificación de FA y BEA; y 2) aplicar el método validado para analizar las micotoxinas evaluadas. Para ello, se aplicaron las condiciones cromatográficas siguiendo el método diseñado por Rämö y Haapalainen<sup>3</sup>, con algunas modificaciones. La columna utilizada fue Kinetex C18 (2,1 mm d.i. x 100 mm, 1,7 µm). Se trabajó con un flujo de 0,40 mL/min. El volumen de inyección fue de 5 µL. La temperatura de trabajo fue de 40°C y las longitudes de onda de trabajo fueron de 214 nm y 272 nm para BEA y FA, respectivamente. Se evaluaron metanol y acetonitrilo como modificadores orgánicos de la fase móvil, y distintos aditivos como ácido fórmico (AF), ácido acético (AA) y ácido trifluoroacético (TFA); en distintas concentraciones. Los resultados demostraron que la fase móvil compuesta por el solvente A (TFA, 0,01 % v/v) y solvente B (acetonitrilo, acidificado con TFA al 0,01% v/v) era la más adecuada para separar los analitos en una única corrida cromatográfica en 20 min. mediante un gradiente de elución. Este trabajo aún se encuentra en etapa de desarrollo. Se prevé optimizar la extracción de las micotoxinas estudiadas mediante metodología QUECHERS en distintas matrices: bulbos de cebolla, plántulas en distintas fases de su desarrollo vegetativo e *in vitro*, en medio de cultivo líquido utilizado para el crecimiento del hongo. Finalmente, cabe destacar que es el primer reporte que permite determinar ambas micotoxinas, FA y BEA, simultáneamente.

1 Galmarini, C. R.; Shigyo, M.; Khar, A.; Abdelrahman, M. (2018). Economic and Academic Importance. Springer International Publishing, 1-9.

2 Amalfitano, Carmine; Pengue, Raffaele; Andolfi, Anna; Vurro, Maurizio; Sonno, Maria C. & Evidente, Antonio (2002). Phytochemical Analysis, volumen (13), 277-282.

3 Rämö, Sari; Haapalainen, Minna; Latvala, Satu (2021). Food Analytical Methods, volumen (14), 1524-1536.

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas Técnicas (CONICET) (Proyecto CONICET-PIBAA: 8720210100815CO) la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (FONCYT) (PICT-2019-02572 y PICT-2019-03859). Proyecto institucional: INTA-2019-PD-I152 e INTA-2019-PD-I085

## DEGRADACIÓN ENANTIOSELECTIVA DEL LACTOFEN Y SUS METABOLITOS EN SUELOS ARGENTINOS

**Matias E. D. Merino<sup>a\*</sup>, Rocío Pellegrino Vidal<sup>a</sup>, Juan M. Padró<sup>b</sup>, Ignacio Tarsitano<sup>c</sup>, Antonella D. Sibiloni<sup>c</sup>, Claudio Míguez<sup>c</sup>, Jorgelina C. Montoya<sup>d</sup>, Héctor Di Loreto<sup>c</sup>, Cecilia Castells**

<sup>a</sup> Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Calles 47 y 115 La Plata, Bs. As., Argentina.

<sup>b</sup> YPF TECNOLOGÍA S. A., Av. Del Petróleo s/n (entre 129 y 143), Berisso, Argentina.

<sup>c</sup> Agrofina S. A., Laboratorio de Desarrollo Analítico, Joaquín V. González 4977 (C1419AYK) CABA, Argentina.

<sup>d</sup> Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), Anguil, La Pampa, Argentina

\*e-mail: matidiaz2016@gmail.com

El rol de la enantioselectividad en la seguridad ambiental es poco conocido para los agroquímicos, y esta brecha de conocimiento se refleja en que la gran mayoría de los pesticidas quirales se usan y regulan como si fueran aquirales. Hipotéticamente, la información sobre el efecto de enantiómeros puros sobre el organismo objetivo, su cinética de degradación estereoselectiva y la bioacumulación de pesticidas quirales ayudaría a mejorar la comprensión acerca de su acción específica y su seguridad sobre seres vivos y ambiente. Dentro de los agroquímicos quirales comúnmente empleados en el país se encuentra el etil O-[5-(2-cloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-p-toliloxi)-2-nitrobenzoil]-DL-lactato (lactofen), un herbicida perteneciente a la familia de los difenil éteres con un átomo de C asimétricamente sustituido, dando lugar a un par de enantiómeros; la actividad herbicida se origina principalmente del enantiómero S-(+). Es un agroquímico de uso restringido (**Clase I** de toxicidad) según la Agencia de Protección Ambiental (EPA) que se utiliza para el control de malezas de hoja ancha en cultivos de soja, cereales, papa y maní. Se trata de un herbicida de baja persistencia en la mayoría de suelos, donde es rápidamente degradado, principalmente por actividad microbiana, dando lugar al RS- desetil lactofen y luego acifluorfen y aminoacifluorfen.

En el presente trabajo se evaluó la cinética de degradación de un formulado comercial de RS-lactofen en siete muestras de suelos argentinos de diferentes regiones y propiedades edafológicas. Para ello, se desarrolló un método por cromatografía de líquidos con detección de arreglo de diodos (HPLC-DAD) que permite la resolución simultánea del RS-lactofen, sus metabolitos quirales RS-desetil lactofen, y sus metabolitos aquirales (acifluorfen y amino-acifluorfen). Se propuso una metodología de extracción líquido-sólido del herbicida en muestras de suelo, la cual se optimizó por eficiencia de extracción (% R) de RS-lactofen y acifluorfen a partir de un diseño factorial  $2^k$ . Las variables estudiadas fueron presencia o ausencia de aditivo (0,1% v/v ácido acético), solvente de extracción (MeOH o MeOH:NaCl 3M 50:50), y número de contactos (simple o doble extracción). Como condición óptima se encontró a la doble extracción con MeOH:NaCl 3M, logrando para el acifluorfen recuperaciones de 112% con un RSD= 18%, y para el S- y R-lactofen recuperaciones de 85% y 84% con RSD = 14% y 12%, respectivamente.

Finalmente, el protocolo de extracción y análisis se aplicó a la determinación de cinéticas de degradación de RS-lactofen y sus metabolitos en las muestras de suelos. Se aditivó el suelo con una suspensión del formulado comercial de 250 ppm, y se lo incubó a temperatura y humedad controlada. Se obtuvieron las constantes de velocidad de degradación ( $k$ ) de R- y S-lactofen, de formación y degradación de R- y S-desetil lactofen, y de formación de acifluorfen, así como los tiempos de vida media de dichos compuestos. Los datos experimentales ajustaron a cinéticas de primer orden, lográndose  $R^2$  mayores a 0,95 en todos los casos. Se obtuvieron tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) de entre 9,6 y 277 hs para S-lactofen, y de entre 19 y 57 hs para R-lactofen, observándose conversión completa a los intermediarios quirales y posteriormente a acifluorfen, cuyas concentraciones máximas se obtuvieron a partir de entre las 20 y 280 hs. Los resultados obtenidos permitirán mejorar la toma de decisiones en la aplicación de lactofen a los suelos, teniendo en cuenta las características edafológicas de los mismos.

## Preconcentración y detección de trazas de Cd(II) en un sistema de flujo utilizando sólidos magnéticos bifuncionalizados con “ion imprinting”

**Minaberry, Yanina S.<sup>a,b,\*</sup>, Saleh Medina, Leila<sup>a</sup>, Cataneo, Daiana<sup>a</sup>, Stripeikis, Jorge<sup>b</sup> y Tudino, Mabel. B<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> DQIAyQF, FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria, Pab.II, CABA, Argentina. b. Instituto Tecnológico de Buenos Aires, ITBA, Iguazú 341, CABA, Argentina.

\* e-mail: yanina.s.minaberry@gmail.com

Entre los métodos que permiten preconcentrar y aislar metales pesados aquellos basados en métodos de extracción en fase sólida, SPE y más recientemente su variante magnética, MSPE han permitido utilizar la potencial ventaja que tienen los materiales magnéticos de ser extraídos por un imán.<sup>1</sup> Los métodos dinámicos o en flujo, que utilizan una microcolumna, resultan muy ventajosos, ya que permiten aumentar su performance analítica, la vida útil del sólido, son rápidos y disminuyen los residuos generados. Junto con esto, es muy importante el desarrollo de materiales que incrementen la selectividad por el analito target. En este sentido los materiales con “ion imprinting” logran este objetivo debido a la cavidad impresa que deja el analito al interactuar con los grupos funcionales del sólido.<sup>2</sup> En este trabajo se sintetizaron novedosos materiales magnéticos recubiertos con sílica, bifuncionalizados con organosilanos (MBNI) y añadiendo la impresión, “imprinting”, de Cd(II) (MBII). Ambos fueron caracterizados, mostrando la conservación de las propiedades magnéticas y la adición de los grupos funcionales en el material compuesto. Se estudiaron como material selectivo para la preconcentración de trazas de Cd(II) por extracción magnética en fase sólida con microcolumna, MCMSPE, con un novedoso diseño con imanes utilizado anteriormente en nuestro grupo.<sup>3</sup> El Cd(II) fue determinado por espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS). Bajo las condiciones óptimas encontradas, el método propuesto mostró una excelente performance analítica comparado con otros métodos.

Método	Sorbente	VM (mL)	FM <sup>e</sup> (h <sup>-1</sup> )	FP <sup>f</sup>	LOD (ng/L)	RSD (%)	Max N <sup>o</sup> C <sup>g</sup>	Ref <sup>h</sup>
MSPE <sup>a</sup>	II-MMS <sup>b</sup>	25	2	50	6,1	4,0	8	1
MCMSPE <sup>c</sup>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @cacion	40	3	80	0,7	4,4	NR	2
MCMSPE	MII	10	10	200	0,6	2,0	>800	3
MCMSPE	MBII	25	5	250	0,4	2,2	>300	ET

a: Extracción de Fase Sólida Magnética; b: material magnético con II de Cd(II); c: MSPE con microcolumna; d Volumen de muestra; e: Frecuencia de Muestreo; f: Factor de Preconcentración; g: Máximo N<sup>o</sup> de ciclos adsorción/ desorción; h: Referencia; ET: Este trabajo

Además, su gran selectividad, mostrada por los altos niveles de tolerancia frente a otros iones interferentes, fue corroborada exitosamente en la determinación de Cd (II) en muestras de agua de red, ósmosis y de un lago, con más de un 95% de recuperación. Estos resultados muestran su potencial aplicación a muestras de matrices aún más complejas.

1- Zhao, B., He, M., Chen, B., Spectrochimica Acta Part B, 107 (2015) 115.

2- Bafghi, M. R. F., Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., Kazemi, E., & Yazdi, M. N. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 35 (2020) 2974.

3- Minaberry, Y. S., Costa, C., Diz, V., Tudino, M. Analytical Methods, 14 (2022) 2920.

## Sólidos magnéticos compuestos bifuncionalizados para la preconcentración y detección de arsénico en aguas

**Minaberry, Yanina S.<sup>a,b,\*</sup>, Saleh Medina, Leila<sup>a</sup>, Cataneo, Daiana<sup>a</sup>, Stripeikis, Jorge<sup>b</sup> y M.B.Tudino<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> DQIAyQF, FCEyN, UBA, Ciudad Universitaria, Pab.II, CABA, Argentina.

<sup>b</sup> Instituto Tecnológico de Buenos Aires, ITBA, Iguazú 341, CABA, Argentina.

\* e-mail: yanina.s.minaberry@gmail.com

La contaminación de aguas subterráneas con arsénico es un problema mundial de alto impacto, principalmente en las regiones más pobres del planeta. Clasificado como carcinógeno del Grupo I<sup>1</sup> su ingesta crónica por consumo de aguas contaminadas provoca la aparición de un cuadro clínico identificado como HACRE (Hidroarsenismo Crónico Regional Endémico). En la Argentina, numerosas poblaciones urbanas y rurales pueden potencialmente consumir agua con niveles de arsénico que supera el límite permitido de  $10 \mu\text{g As L}^{-1}$ .<sup>2</sup> Teniendo en cuenta que las especies inorgánicas de arsénico son más tóxicas que las formas orgánicas comunes y que, entre ellas el As(III) es más tóxico que el As(V) la separación de especies de As(III) y As(V) y su cuantificación resultan de vital importancia<sup>3</sup>. En este trabajo se sintetizaron novedosos sólidos basados en un "core" de magnetita y bifuncionalizados con grupos amino y tiol derivados de organosilanos por medio de la técnica "one pot", en un solo paso, en medio acuoso (MBF).<sup>4</sup> Los mismos fueron caracterizados, observándose un tamaño de  $13 \pm 2$  nm para la magnetita y  $18 \pm 2$  nm para MBF. Mediante DRX se confirmó la conservación de la magnetita luego del recubrimiento, así como por FTIR donde además se observaron los estiramientos característicos de los grupos amino y tiol. Los estudios de adsorción se llevaron a cabo en sistemas estáticos o "batch", seguida por su determinación del As por ICP-MS (ver Figura).



El efecto del pH sobre la adsorción As(V) y As(III) mostró un comportamiento similar a los reportados para los grupos tiol y amino, siendo su adsorción máxima a pH entre 5 y 7, con una cinética rápida de tan solo 10 minutos. La optimización de los eluyentes permitió una recuperación ca. 98% con un factor de preconcentración de 10 para ambas especies. Junto con estos hallazgos se mostrarán resultados preliminares obtenidos respecto a la competencia con otros iones comunes en aguas naturales y la posibilidad de realizar estudios en un sistema dinámico con microcolumna.

<sup>1</sup> WHO (2008) WHO Guidelines for Drinking Water Quality Recommendation,

<sup>2</sup> Litter, M. I., Morgada, M. E., & Bundschuh, J. 158 (2010) 1105.

<sup>3</sup> Faiz, F., Qiao, J. Q., Lian, H. Z., Mao, L., & Cui, X. B. Talanta, 237, (2022) 122939.

<sup>4</sup> Minaberry, Y. S., Costa, C., Diz, V., Tudino, M. Analytical Methods, 14 (2022) 2920

## Capacidad antioxidante y fenólicos en hojas y porotos verdes cocidos (*Phaseolus vulgaris* L.) de la landrace Chile.

**Miño, S.<sup>a\*</sup>, Nina N.<sup>b</sup>, Burgos-Edwards<sup>a</sup>, A., Plaza C.<sup>c</sup>, Daza, F.<sup>c</sup>, Theoduloz, C.<sup>b</sup>, Paillán, H.<sup>b</sup>, Carrasco, B.<sup>a</sup>, Gajardo, M.<sup>b</sup>, Schmeda-Hirschmann, G.<sup>b\*</sup>.**

<sup>a</sup> Centro de Estudios en Alimentos Procesados, Talca, Chile, 3460000

<sup>b</sup> Instituto de Química de Recursos Naturales, Universidad de Talca, Talca, Chile, 3460000

<sup>c</sup> Biotecnología, Universidad Católica Boliviana, San Pablo, Santa Cruz, Bolivia

\* e-mail: sophiaelizabethmg@gmail.com

El poroto (*Phaseolus vulgaris* L.) es un alimento nativo de América y ha sido uno de los productos de más amplia distribución y consumo en todas las sociedades del continente. Las semillas se emplean como alimento tanto tiernas como secas. Las vainas inmaduras (porotos verdes) hervidas se consumen como hortaliza. Las hojas de porotos son un alimento en África y el Sudeste de Asia. Investigaciones realizadas con hojas crudas de landraces chilenas de porotos, mostraron una fuerte actividad inhibitoria de la enzima  $\alpha$ -glucosidasa<sup>1</sup>. La composición de fenólicos de las mismas depende de las accesiones/landraces y del estado de desarrollo de las hojas<sup>2</sup>. Se desconocen los cambios en el contenido y composición de los fenólicos en las hojas al ser cocidas, así como el efecto del procesamiento sobre los inhibidores de  $\alpha$ -glucosidasa y capacidad antioxidante. A pesar de su amplio consumo, no se ha investigado hasta ahora la presencia de inhibidores de  $\alpha$ -glucosidasa ni la composición de fenólicos con capacidad antioxidante en los porotos verdes nativos.

El objetivo de este estudio fue determinar la composición y actividad de los extraíbles de hojas cocidas y porotos verdes de landrace Chile, sobre la  $\alpha$ -glucosidasa y capacidad antioxidante. El estudio se realizó con 6 muestras de hojas y 4 muestras de porotos verdes. Se seleccionaron cuatro accesiones que se cultivan para obtener "porotos verdes" (Arroz, Malibú, Peumo y Magnum), incluyéndose hojas y vainas. Además, se analizaron dos accesiones de porotos de crecimiento continuo (Ñuño de semilla roja y Ñuño de semilla negra) para el estudio de hojas. Las hojas y porotos verdes se hirvieron por separado y se liofilizaron. El material liofilizado molido se empleó para preparar extractos EtOH:H<sub>2</sub>O 7:3, con los que se realizaron todas las determinaciones. Se cuantificaron fenólicos totales (TP), capacidad antioxidante mediante DPPH, FRAP y TEAC e inhibición de la enzima  $\alpha$ -glucosidasa. Los compuestos mayoritarios identificados en estudios anteriores<sup>1, 2</sup> se emplearon como referencia y se cuantificaron mediante curvas de calibración.

En las hojas hervidas se observa una disminución del contenido de compuestos fenólicos y una pérdida de la inhibición de la  $\alpha$ -glucosidasa con respecto al contenido reportado en hojas crudas<sup>1</sup>. Los porotos verdes cocidos fueron inactivos hacia la enzima. El contenido de compuestos fenólicos en porotos verdes es bajo, con predominio de quercetina 3-O-glucurónido y rutina. En hojas hervidas, los fenólicos mayoritarios son quercetina 3-O-glucurónido y kaempferol 3-O-glucurónido.

<sup>1</sup> Alarcon-Espósito, J., Nina, N., Theoduloz, C., Burgos-Edwards, A., Paillan, H., Schmeda-Hirschmann, G. (2022). Plant Foods for Human Nutrition 77, 135–140.

<sup>2</sup> Burgos-Edwards, A., Theoduloz, C., Márquez, K., Carrasco, B., Schmeda-Hirschmann, G. (2023). Scientia Horticulturae 309, 111613.

**Agradecimientos:** Proyecto Fortalecimiento al Desarrollo Científico de Centros Regionales-ANID cod R20F0001 y FONDECYT 1210076.

## Cromatografía de exclusión por tamaño. Efecto de las variables experimentales y modelos de calibración

**Rocío B. Pellegrino Vidal<sup>a</sup>, Juan M. Padró<sup>b,\*</sup>, Mariano E. Garrido<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA). Facultad de Ciencias Exactas (Universidad Nacional de La Plata. Calles 47 y 115 La Plata, Bs. As., Argentina.

<sup>b</sup> YPF TECNOLOGÍA S. A., Av. Del Petróleo s/n (entre 129 y 143), Berisso, Argentina.

<sup>c</sup> INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Argentina

\* e-mail: [juan.padro@ypftecnologia.com](mailto:juan.padro@ypftecnologia.com)

La cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) es una técnica cromatográfica utilizada para determinar la distribución de masas (*pesos*) moleculares (MWD) de polímeros. Un paso importante en el tratamiento de datos para adquirir parámetros MWD, es el modelado de las curvas de calibración<sup>1</sup>. Una curva de calibración (generalmente no lineal) es un gráfico del volumen de retención ( $V_R$ , abscisas) y el logaritmo del peso molecular ( $\log MW$ ) (ordenadas) de solutos poliméricos, que se utiliza para estimar el peso molecular de un polímero eluido a un  $V_R$  específico. Uno de los procedimientos para construir la curva de calibración para un conjunto de columnas SEC es usar una serie de estándares de MWD estrechos, preferiblemente de 6 a 10 muestras, con diferentes MW conocidos y relacionar el  $V_R$  pico con el MW (posición de pico en la curva de calibración). Como los estándares de MW estrechos disponibles comercialmente no son verdaderos polímeros monodispersos, el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y en peso ( $M_w$ ) de estos polímeros no son idénticos. Esto significa que el volumen máximo de retención no se puede relacionar con  $M_n$  o  $M_w$ .

En este trabajo se utilizó un conjunto reducido de polímeros hidrofílicos, específicamente poli(sal de sodio del ácido acrílico) (Na-PAAC), dextrano (DEX), poli(óxido de etileno) (PEO) y poli(etilenglicol) (PEG) para construir curvas de calibración de MW. Las calibraciones se evaluaron sistemáticamente bajo diversas variables experimentales tales como: tipo y geometría de columna, efecto de la temperatura, efecto del tipo y concentración de sal, y pH (para Na-PAAC). Se propusieron modelos polinómicos para ajustar los datos experimentales, que van desde el grado uno hasta seis. Se evaluaron tanto el ajuste de los modelos como sus propiedades predictivas, mediante parámetros estadísticos como el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y el error cuadrático medio (RMSE) de los puntos de calibración; el análisis de los residuos, y los errores relativos de predicción (REP%) de la validación cruzada de *K-fold*.

Para PEG y PEO, el mejor compromiso entre el ajuste del modelo y las propiedades predictivas se obtuvo utilizando un modelo polinómico de quinto grado. Por otro lado, para PAA y DEX, los mejores modelos para calibrar  $\log MW$  vs.  $V_R$  fueron polinomios de tercer grado. Si bien las diferentes condiciones experimentales ensayadas tuvieron un efecto en la  $V_R$  de los polímeros estudiados, cada polímero mantuvo un comportamiento específico con respecto a sus curvas de calibración de MW.

En particular, en condiciones experimentales idénticas, PEG y PEO compartieron el mismo comportamiento, lo que nos permitió obtener curvas de calibración con ambos estándares de calibración PEG/PEO.

Finalmente, los modelos seleccionados mostraron  $R^2$  superiores a 0,990 en todos los casos y las curvas de calibración propuestas permitieron alcanzar REPs en el rango 1-4% para muestras de validación cruzada.

<sup>1</sup>Vander Heyden Y, Popovici ST, Schoenmakers PJ, J. Chromatogr. A, 957 (2002) 127.

## Aplicación de Técnicas Quimiométricas y Datos de Retención Cromatográficos en la Clasificación de Drogas Básicas como Inhibidores Funcionales de Esfingomielinasa Ácida (FIASMAS)

**S. Pereira, J.M. Luco\***

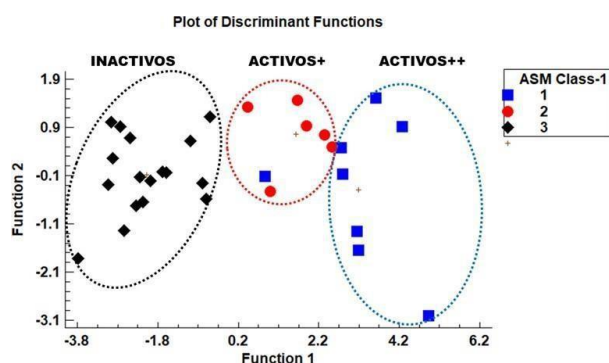
INQUISAL, Departamento de Química, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera 5700 San Luis, Argentina.

\*E-mail: jmluco@unsl.edu.ar

La esfingomielinasa ácida (ASMa) es una enzima crítica en la enfermedad de Niemann-Pick y juega un rol clave en diversos procesos celulares tales como crecimiento, inflamación, angiogénesis y muerte celular. Los inhibidores funcionales de la ASMa (FIASMAS), son compuestos que inhiben de manera indirecta (funcional) a la ASMa y tienen importantes aplicaciones terapéuticas en el campo de la psiquiatría, virología, inmunología y oncología<sup>1</sup>.

El presente estudio se centró en la clasificación de 31 drogas básicas basándose en su actividad como FIASMAS, y en función de su comportamiento de retención en diversos sistemas cromatográficos. Los compuestos analizados se clasificaron en tres clases basándose en su actividad enzimática residual<sup>2</sup>; esto es, **Clase I** (muy activas, actividad residual de ASMa  $\leq 25\%$ ), **Clase II** (medianamente activas, actividad residual de ASMa entre 25% y 50%) y **Clase III** (inactivas o muy débil actividad FIASMA, actividad residual de ASMa  $> 50\%$ ). Los datos de retención cromatográficos fueron obtenidos a partir de un conjunto de 83 compuestos reportados por Kaliszan<sup>3</sup>, de los cuales solo 31 tienen datos publicados de actividad sobre la ASMa. Los valores de los log  $k'$  correspondientes (obtenidos de Kaliszan<sup>3</sup>), se determinaron usando diversas columnas y fases móviles a diferentes pH. Las columnas utilizadas abarcaron fases reversas C18 (Suplex pKb-100, Spheri), alúmina recubierta con polibutadieno (Aluspher-PBD, Unisphere-PBD), así como membranas artificiales inmovilizadas (HPLC-IAM) y alfa1-glicoproteína ácida (HPLC-AGP). La clasificación de las 31 drogas bajo estudio se realizó mediante la aplicación de diversas técnicas de clasificación multivariante, tales como el análisis de componentes principales (PCA), análisis discriminante lineal (LDA), entre otros.

Los resultados obtenidos confirman la eficacia de emplear datos cromatográficos en la clasificación de drogas según su actividad FIASMA. Más aún, la construcción y análisis de diversos modelos de relaciones estructura-retención cuantitativa (QSRR) revela los principales factores moleculares implicados en la inhibición de la ASMa. Este estudio representa un avance pionero en utilizar parámetros cromatográficos para la clasificación de FIASMAS, lo cual abre nuevas perspectivas en la investigación y desarrollo de nuevos fármacos con actividad FIASMA.



<sup>1</sup>Kornhuber, J., Hoertel, N. & Gulbins, E., *Mol Psychiatry* 27, (2022) 307–314.

<sup>2</sup>Kornhuber, J., Muehlbacher, M., Trapp, S., Pechmann, S., Friedl, A., Reichel, M., *PLoS ONE* 8, (2011) 1-13.

<sup>3</sup>Kaliszan, R. (2017). Liquid chromatography. En R. Kaliszan & M. Waksmundzka-Hajnos (Eds.), *Liquid chromatography: Fundamentals and instrumentation* (2nd ed., pp. 569-614). Elsevier.



## Determinación de ftalatos en leche mediante cromatografía gaseosa (HP-SPME/GC-MS) y calibración multivariada

**Franco F. Poropat<sup>a</sup>, Santiago A. Bortolato<sup>a</sup>, Carlos E. Boschetti<sup>b</sup>, Pablo L. Pisano<sup>\*a</sup>**

<sup>a</sup> Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Instituto de Química Rosario (IQUIR-CONICET), Suipacha 531, Rosario, Sta. Fe, Argentina S2002LRK

<sup>b</sup> Instituto de Procesos Biotecnológicos y Químicos Rosario (IPROBYQ-CONICET), Mitre 1998, Rosario

\*e-mail: pisano@iquir-conicet.gov.ar

Los ftalatos o ésteres de ácido ftálico son compuestos ampliamente utilizados en la fabricación de plásticos como modeladores de las propiedades físico-químicas que poseen estos polímeros sintéticos. La disgregación de los ftalatos del plástico de origen, en contacto con un alimento, produce su contaminación, causando una amplia gama de efectos negativos sobre la salud y la reproducción humana. Los análisis de productos lácteos comerciales han demostrado la presencia de ftalatos, particularmente en aquellos productos con mayor contenido de grasa y sujetos a un mayor procesamiento (manteca, crema, etc.). Una hipótesis, es que el fenómeno de bioacumulación pueda ser parte de la explicación de la presencia de los ftalatos en la materia prima. La evidencia de los efectos adversos en la salud ha resultado en la prohibición del uso de la mayoría de los ftalatos en materiales en contacto con alimentos, incluidos los lácteos, en la Unión Europea y Asia.<sup>1</sup> En este trabajo, se desarrolla un método simple y eficiente para analizar ftalatos potencialmente presentes en leche de consumo por cromatografía gaseosa con detección por espectrometría de masas (GC-MS), mediante diseño experimental y análisis multivariado. La novedad del método consiste en que, previo al análisis cromatográfico, se realiza una microextracción en fase sólida (SPME)<sup>2</sup> del espacio de cabeza (HS). La SPME elimina el uso de solventes orgánicos, requiere una preparación mínima de muestra y conlleva un corto tiempo de análisis, comparado con los métodos reportados en la literatura.<sup>3</sup> En su implementación, se utiliza una fibra de sílice fundida recubierta que adsorbe los analitos presentes en la fase vapor de la muestra. Durante la extracción, los analitos se separan una vez que se ha alcanzado el equilibrio entre las fases de líquido, gas y fibra. De este modo, resulta muy útil para el análisis de muestras donde es importante evitar la interferencia de la matriz, como en el caso de la leche.

El desarrollo del método consistió en dos etapas. Primero se optimizaron las condiciones de extracción de los analitos a partir de un diseño experimental. Para la etapa de cribado, en base a resultados previos de nuestro grupo de trabajo, se seleccionaron las variables temperatura del baño (T, en °C) y el tiempo de división de flujo (*splitless*, en s) como significativas para las respuestas ancho y área de las bandas cromatográficas de los analitos. La condición final alcanzada en la etapa optimización fue de T=58 °C y tiempo de *splitless*=140 s. Los valores óptimos hallados fueron validados mediante experimentos independientes. En una segunda etapa, se realizó una calibración multivariada de segundo orden para determinar la concentración de los analitos en las muestras de leche estudiadas. Para ello, para cada muestra se registró una matriz de dos dimensiones, consistentes con los modos instrumentales empleados: 360×451 puntos (4-10 min, según el modo cromatográfico, y 50-500 m/z, según el modo espectral). Luego, estas matrices se procesaron en forma conjunta con el algoritmo resolución multivariada de curvas (MCR-ALS)<sup>4</sup> para construir el modelo de calibración. Los límites de detección obtenidos fueron en todos los casos menores a 1 µg L<sup>-1</sup>. Se logró optimizar un método simple, eficiente y robusto para la determinación de ftalatos en leche de consumo. Las cifras de mérito alcanzadas son comparables a las reportadas, pero en esos casos se utilizan métodos más costosos y sofisticados.

<sup>1</sup>Regulación de la Unión Europea sobre materiales plásticos en contacto con alimentos, Reg N°10/2011. <http://data.europa.eu/eli/reg/2011/10/oj>.

<sup>2</sup>Pawliszyn, J., Handbook of Solid Phase Microextraction, Elsevier, Oxford, 2012.

<sup>3</sup>Li, Z. et al., J. of Chrom. Sc., 2011, 49(4), 337-343.

<sup>4</sup>Tauler, R., Chemometr. Intell. Lab. Syst., 1995, 30, 133-146.

Agradecimientos: CONICET, ANPCyT, UNR

## Desarrollo de columnas monolíticas híbridas quirales para HPLC capilar

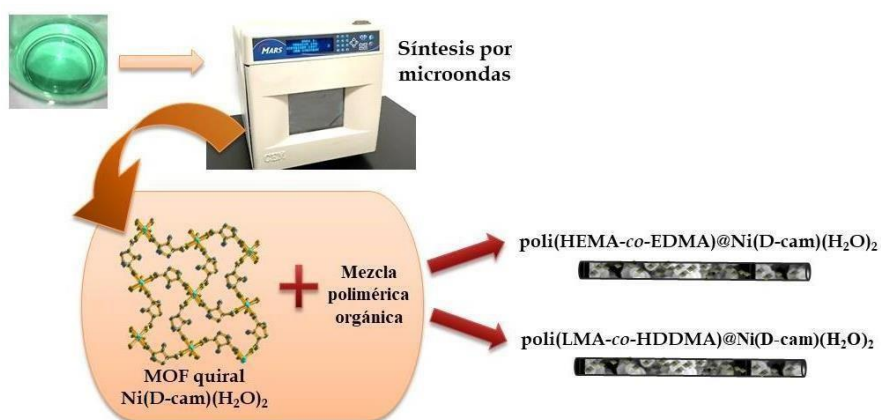
**Prince, Daiana L.<sup>a</sup>; Echevarría, Romina N.<sup>a</sup>; Rafti, Matias<sup>b</sup>; Keunchkarian, Sonia<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup>Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA-CIC), UNLP, Bs. As, Arg. <sup>b</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-CONICET), UNLP, Bs. As., Arg.

\*e-mail: sonja@quimica.unlp.edu.ar

Las redes organometálicas (“Metal-organic frameworks”, MOFs), son estructuras cristalinas altamente porosas formadas por nodos metálicos coordinados con ligandos orgánicos, que pueden ser sintetizadas por diferentes vías. En particular, la síntesis directa asistida por microondas proporciona un método eficiente en tiempos muy reducidos, mejorando la distribución de tamaño y el control de la morfología de los cristales sin variar el rendimiento del producto<sup>1</sup>. La aplicación de MOFs quirales ha ganado relevancia en los últimos años, y particularmente las MOFs derivadas del ácido D-canfórico (D-cam) son atractivas debido a que este ligando presenta una rica química de coordinación, además es económico y se encuentra comercialmente disponible en su forma enantiomérica pura. Hasta la fecha sólo unas pocas MOFs han sido utilizadas en fases estacionarias para la enantioseparación de compuestos racémicos en cromatografía de líquidos<sup>2</sup>.

El objetivo del presente trabajo fue fabricar y realizar un estudio comparativo de columnas capilares monolíticas (400µm d.i) híbridas con la incorporación de una MOF quiral a los monolitos orgánicos de poli(LMA-co-HDDMA) y poli(HEMA-co-EDMA). Para ello, se sintetizó por primera vez mediante microondas la MOF quiral Ni(D-cam)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, evaluando las distintas variables experimentales que inciden en la síntesis como potencia, tiempo y temperatura; y también el contraión de la sal de Ni(II). Se caracterizaron las propiedades estructurales de los productos obtenidos mediante las técnicas de TGA, XRD, BET y SEM. Además, se estudiaron las condiciones de fabricación de las nuevas fases estacionarias monolíticas quirales como modo de dispersión y concentración de la MOF quiral en la mezcla polimérica. Se está evaluando la performance enantioseparativa de estas nuevas columnas en HPLC capilar hacia compuestos quirales de distinta naturaleza química e interés ambiental.



<sup>1</sup>Mendes, R. F., Rocha, J., & Paz, F. A. A. In Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications 2020, pp. 159-176. Woodhead Publishing

<sup>2</sup>Sun Z., Hou J., Li L., Tang Z. Coordination Chemistry Reviews 2020;425:213481.

## Desarrollo de columnas monolíticas híbridas conteniendo MOFs para HPLC capilar aplicadas a la separación de analitos de interés ambiental

**Prince, D. L.<sup>a</sup>; Peirano, S. R.<sup>a</sup>; Giovannoni, S.<sup>a</sup>; Echevarría, R. N.<sup>a</sup>; Rafti, M.<sup>b</sup> Keunchkarian, S.<sup>a</sup>; Reta, M.<sup>a\*</sup>**

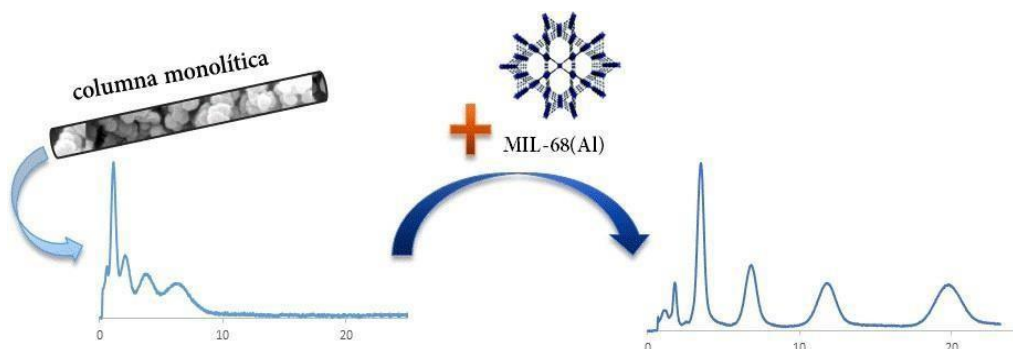
<sup>a</sup>Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA-CIC), UNLP, Bs. As., Arg.

<sup>b</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-CONICET), UNLP, Bs. As., Arg.

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

El desarrollo de columnas monolíticas poliméricas orgánicas para HPLC en escala capilar/nano ha sido de gran magnitud en los últimos años, dada la simplicidad y bajo costo de preparación, versatilidad en la funcionalidad química y estabilidad en un amplio rango de pH; además de compatibilidad ambiental por el bajo consumo de solventes en la fase móvil y de residuos generados. No obstante, dada su baja área específica ( $<10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) por la ausencia de microporos, la eficiencia separativa hacia moléculas pequeñas es muy baja; por ello se propone la incorporación de “polímeros de coordinación microporosos” o “redes metal-orgánicas” (“*Metal-organic frameworks*”, MOFs)<sup>1</sup>, como estrategia para mejorar la performance cromatográfica. Los MOFs son nanomateriales cristalinos formados por cationes o nodos de cationes metálicos conectados por ligandos orgánicos<sup>2</sup>, que exhiben propiedades únicas como gran porosidad y elevada área específica (hasta  $7000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ). Las nuevas fases estacionarias híbridas monolito@MOFs adquirieron en los últimos años características atractivas para su implementación en HPLC capilar/nano.

En el presente trabajo, se fabricaron columnas capilares ( $400\mu\text{m}$  d.i) monolíticas híbridas a base de metacrilatos con la incorporación del MIL-68(Al), sintetizado de acuerdo a un método propuesto en la literatura<sup>3</sup> y caracterizado mediante BET, XDR y TGA. Las propiedades morfológicas y estructurales tanto del compuesto monolito@MOFs como del monolito de partida, fueron evaluadas por BET y SEM. Se estudió el efecto de la concentración del MIL-68(Al) incorporado en la mezcla polimérica (2, 5, 6, 8 y 10 mg/mL) sobre la performance cromatográfica. Las nuevas columnas híbridas se emplearon en HPLC capilar para la separación de moléculas pequeñas de diversa naturaleza química y de relevancia ambiental (alquilbencenos, PAHs, fenoles), tanto en modo isocrático como en gradiente (ACN-agua). Se observó un importante incremento en la retención y resolución respecto de los monolitos sin MOF, así como alta simetría de picos.



<sup>1</sup>Yusuf, K, Aqel, A, ALothman Z., J. Chromatogr. A, 1348 (2014), 1-1

<sup>2</sup>Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim, J., Nature, 423, (2003), 705-714.

<sup>3</sup>P. B. So, P.-H. Tang, B.-S. Liao, N. Sathishkumar, H.-T. Chen, C.-H. Lin, Micropor. Mesopor. Mat., 316 (2021) 110943

## Fenólicos en infusiones y extractos de hojas de *Ribes magellanicum*

**Ramírez, C.<sup>a\*</sup>, Burgos-Edwards, A.<sup>b</sup>, Theoduloz, C.<sup>c</sup>, Miño, S.<sup>b</sup>,  
Schmeda-Hirschmann, G.<sup>d</sup>**

<sup>a</sup> CHIC, Laboratorio de Química de Productos Naturales, Universidad de Talca, 3480094 Talca, Chile

<sup>b</sup> CEAP, Centro de Estudios en Alimentos Procesados, 3480094 Talca, Chile

<sup>c</sup> Laboratorio de Cultivo Celular, Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad de Talca, 3480094 Chile

<sup>d</sup> Instituto de Química de Recursos Naturales, Universidad de Talca, 3480094 Talca, Chile

\* e-mail: crister.ramirez@alu.ucm.cl

Las infusiones (“té”) de hierbas aromáticas y medicinales son una forma de consumir productos naturales que pueden tener efectos beneficiosos para la salud. Las hojas de *Ribes magellanicum* (Grossulariaceae) se emplean en infusión como digestivo. El área de distribución de *R. magellanicum* se extiende entre la Región del Maule y el sur del canal de Beagle. El empleo de berries de la Patagonia como alimento y medicina se extiende desde la prehistoria<sup>1</sup>. Sin embargo, hay poca información sobre los componentes en las infusiones de estas especies y su bioactividad.

Se evaluaron cinco muestras de hojas de *R. magellanicum*, recolectadas en verano de 2022 y 2023, entre en Parque Nacional Conguillío (PNC, 38°39’0” S, 71°37’50” W), Frutillar (41°7’0” S, 73°6’0” W), Lago Espolón, Cuesta Queulat y la Reserva Nacional Magallanes (RNM, 53°08’46” S 71°00’12” O). Las hojas de las tres colecciones principales (RMN, Frutillar y PNC) se extrajeron con agua hirviendo, en las mismas condiciones que las infusiones. De todas las muestras se prepararon extractos MeOH:H<sub>2</sub>O 7:3. Los extractos e infusiones se liofilizaron y emplearon para todas las determinaciones. Se cuantificaron fenólicos totales (TP), flavonoides totales (TF), proantocianidinas (PA), capacidad antioxidante (DPPH, FRAP, TEAC, ORAC) e inhibición de las enzimas  $\alpha$ -glucosidasa,  $\alpha$ -amilasa y lipasa pancreática. La composición de los distintos extractos/infusiones se determinó empleando HPLC-DAD. Los fenólicos mayoritarios se cuantificaron mediante curvas de calibración con compuestos de referencia. Los extractos y las infusiones mostraron una fuerte inhibición de la  $\alpha$ -glucosidasa, con IC<sub>50</sub> < 0,06  $\mu$ g/mL para algunas de ellas. Sin embargo, no fueron activas sobre  $\alpha$ -amilasa y lipasa pancreática a 100 y 50  $\mu$ g/mL, respectivamente. Se cuantificaron 18 fenólicos en las infusiones/extractos, incluyendo fenilpropanoides y flavonoides. En las muestras entre Frutillar y RNM, el fenólico mayoritario fue rutina (quercetin-3-O-rutinosido), que está ausente o bajo nivel de cuantificación en las hojas de PNC. La muestra de PNC contiene quercetina 3-O-glucósido como fenólico mayoritario. Este compuesto está presente en todas las muestras. El ácido 3-cafeoilquínico y el cafeoil hexóxido se encuentran en todas las colecciones, excepto la muestra de Queulat. Se encontraron diferencias en la composición de los extractos hidroalcohólicos y las infusiones. El contenido del ácido feruloil quínico es mayor en las infusiones y el de rutina es inferior en los té. Los resultados apoyan la necesidad de investigar las infusiones y preparados tradicionales tal cual son empleados ya que existen diferencias relevantes en composición y actividad según método de extracción y procedencia.

<sup>1</sup> Schmeda-Hirschmann, G., Jimenez-Aspee, F., Theoduloz, C., Ladio, A.H. (2019). J. Ethnopharmacol. 241, 111979, 27.

<sup>2</sup> Staszowska-Karkut, M.; Materska, M. Nutrients 12, 463. (2020).

**Agradecimientos:** “Cape Horn International Center for Global Change Studies and Biocultural Conservation” (CHIC, FB210018), FONDECYT 1210076 y Proyecto Fortalecimiento al Desarrollo Científico de Centros Regionales-ANID R20F0001CEAP.

## Identificación de metabolitos por HPLC para la elaboración de un indicador temprano de la enfermedad de la madera de la vid

**Rosa<sup>a\*</sup>, Reverendo<sup>a</sup>, García<sup>a</sup>, Hidalgo<sup>b</sup>, Gimenez<sup>c</sup>, Funes MD<sup>d</sup>, Dambolena<sup>e</sup>.**

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias Básicas, UNSJ. San Juan, Argentina 5440.

<sup>b</sup> Instituto de Investigaciones Mineras, Capital, San Juan, Argentina, 5440

<sup>c</sup> Departamento de Física, Química. Facultad de Filosofía, Humanidades y Artes. Universidad Nacional de San Juan.

<sup>d</sup> Área Farmacognosia, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis.

<sup>e</sup> Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal (IMBIV). Universidad Nacional de Córdoba;

\* melisa\_rosa88@hotmail.com

Se utiliza la denominación “Enfermedades de la Madera de la Vid” (EMV) o “Decaimiento de la Vid” para agrupar a enfermedades tales como Eutipiosis, Esca<sup>1</sup>, Enfermedad de Petri, Black Dead Arm, Diplodia Cane Dieback, Black Foot, Hoja de Malvón. En las mismas se encuentra implicada más de una especie fúngica<sup>2</sup>. Estos hongos producen en las plantas patologías que generan necrosis de madera, decaimiento progresivo y muerte de plantas. Las EMV son causadas por hongos endófitos que invaden el xilema y, por sus características ligninolíticas, hidrolizan y destruyen el tejido vascular de la planta<sup>3</sup>. Como respuesta ante una infección, las plantas activan mecanismos de defensa. Uno de esos mecanismos se encuentra relacionado con la biosíntesis de metabolitos secundarios implicados en los procesos infecciosos, moléculas denominadas Fitoalexinas. Las fitoalexinas son metabolitos secundarios de naturaleza química diversa, principalmente flavonoides, flavonas y fenoles de bajo peso molecular, que se sintetizan en los vegetales después de una infección microbiana.

En el desarrollo de este trabajo se tomó como criterio de clasificación la gravedad de las sintomatologías (grado de severidad) que presentaban las plantas. En canopia 1 (C1) la enfermedad comienza a manifestarse en uno de los brazos de la planta. A medida que la enfermedad progresa, se extiende a otros brazos, la planta se vuelve totalmente improductiva (canopia 5 (C5)) y finalmente se seca y muere. Se describe a las canopias 2 a 4 a los grados intermedios. Inicialmente, se extrajo material foliar de 5 plantas con síntomas de la EMV en C1, de 5 plantas en C2-4, 5 plantas en C5 y 5 plantas sin síntomas de un cuadro de 1 Ha de extensión de la variedad Imperial Seedles de plantaciones que se encuentran ubicadas en Vidart y 11 (Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria San Juan-INTA). El material foliar se liofilizó y se colocó en recipientes con 100 mL con metanol como solvente extractante durante 48 hs. Cada muestra se filtró y acidificó con ácido clorhídrico al 1% hasta obtener un pH 2. Se hicieron extracciones con cloroformo, acetato de etilo y diclorometano; 6, 4 y 4 veces respectivamente. Este procedimiento fue extraído de la sección Methods of Extraction and Isolation de Phytochemical Methods. Se analizaron las fracciones orgánicas utilizando un cromatógrafo líquido de alta performance HPLC acoplado a un detector de arreglo de diodos. Se trabajó con gradiente acetonitrilo-agua, partiendo de porcentaje de agua de 100 % hasta 50 %. La separación cromatográfica se realizó en una columna C18 de fase reversa. El volumen de inyección para todas las muestras es de 20 µL y el flujo de 1 ml / min. La detección se realizó a 310 nm y a 360 nm. Del análisis de los cromatogramas se desprende que se repite un patrón en plantas sanas que desaparece en plantas enfermas, esto es; a  $T_R$  entre 11,5 min y 13,9 min aparece un pico (compuesto) cuya  $\lambda_{max}$  es 310 nm (coincidente con  $T_R$  de resveratrol) asimismo a  $T_R$  entre 16 min. y 18 min. aparece un pico cuya  $\lambda_{max}$  es 360 nm (coincidente con  $T_R$  de Quercetina). Ambas estimaciones basadas en información bibliográfica y actualmente en vías de confirmación cromatográfica. De los datos obtenidos de este análisis podemos inferir que la desaparición de compuestos del perfil de metabolitos de la planta en las primeras canopias, resulta en un marcador temprano de la enfermedad de hoja de malvón.

1. Larignon, P.; Fontaine, F.; Farine, S.; Clément, C. & Bertsch, C. (2009) Esca et Black Dead Arm: deux acteurs majeurs des maladies du bois chez la Vigne. C. R. Biologies 332. 765–783. <https://doi.org/10.1016/j.crv.2009.05.005>

2. Trouillas, F.; Pitt, W.; Sosnowski, M.; Huang, R.; Peduto, F.; Loschiavo, A.; Savocchia, S.; Scott, E. & Gubler, W. (2011) Taxonomy and DNA phylogeny of Diatrypaceae associated with *Vitis vinifera* and other woody plants in Australia. Fungal Diversity 49:203–223. <https://doi.org/10.1007/s13225-011-0094-0> White, C.; Halleen, F. & Mostert, L. (2011a). Symptoms and fungi associated with esca in South African vineyards. Phytopathologia Mediterranea. 50, S236-S246. <https://www.jstor.org/stable/26458724>

3. Moyo, P.; Mostert, L. & Halleen, F. (2019) Diatrypaceae species overlap between vineyards and natural ecosystems in South Africa. Fungal Ecology 39. 142e151. 10.1016 / j.funeco.2018.11.015

# Residuos de Plaguicidas Organoclorados Caracterizados como Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP's) en Leche Materna Madura

**Ruiz Fernandes Diego, Camaño Stuardo Verónica**

Instituto de Salud Pública, Santiago de Chile. Instituto del Medio Ambiente, Santiago de Chile  
d.fernandesruiz@gmail.com

## Resumen

Este estudio se basa en el análisis de 119 muestras de leche materna madura, para la detección de 8 pesticidas en estudio, a través de su extracción en fase sólida dispersa "QuECHERS", mediante la técnica de análisis instrumental de Cromatografía Gaseosa, con Espectrometría de Masas (GC-MS). Los pesticidas en estudio son parte del grupo de los 21 Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP's) definidos por el acuerdo de Estocolmo. Para realizar este estudio, se llevaron a cabo trabajos en conjunto con el Comité Ético Científico del Instituto de Salud Pública de Chile (ISP), del Servicio de Salud Metropolitano Norte y Oriente y de los centros de salud participantes en este estudio. Las madres participantes donaron entre 1 y 3 muestras de leche materna en un periodo de 6 semanas y un volumen aproximado de 50 ml de leche por muestra. Tras analizar las muestras se logró identificar y cuantificar 2 de los 8 analitos en estudio. Para los resultados positivos, que fueron posibles de cuantificar, se discutieron los efectos nocivos en la salud humana, para estimular más estudios futuros y llenar vacíos de conocimientos en esta área.

### Zonas que presentaron concentraciones mayores al LOQ

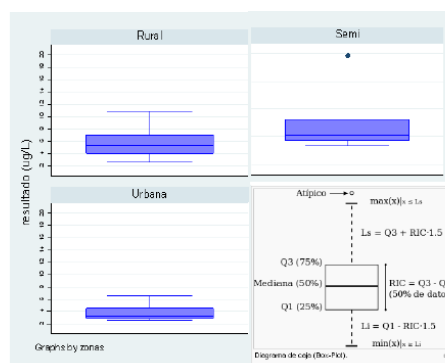
N. de resultados	Promedio	Desviación Estándar	Valores Mínimos	Valores Máximos	Unidad
36	5,55	3,30	2,55	19,64	µg/L
	142,20	83,90	65,63	503,64	µg/kg

### Diferencias entre Cuantificaciones, Detecciones y no Detectados

Cuantificaciones	Detecciones	Sub-Total	No Detectado	Total
36	45	81	38	119

### Cuantificaciones y Detecciones diferenciadas por analito

Analito	DDE	HCB	TOTAL
Cuantificaciones	36	0	36
Detecciones	14	31	45
Total	50	31	81



### Cuantificaciones y Detecciones diferenciadas por zonas

Zona	Cuantificaciones	Detecciones	Total
Rural	19	18	37
Semi Urbana	7	10	17
Urbana	10	17	27
Total	36	45	81

<sup>1</sup> Ambiente., C.C.n.n.d.M., *Análisis de la información disponible sobre posibles efectos en la salud por contaminantes orgánicos persistentes en el medio ambiente* 2005. <sup>2</sup> Vega Dávila, P., *Determinación de residuos de plaguicidas organoclorados en leches maternas y otras leches procedentes de la Región Lagunera en Ingeniería* 1977, Instituto Tecnológico Regional de la Laguna: México. <sup>3</sup> García, A.E.G., *Estimación de la exposición neonatal a pesticidas organoclorados, disruptores endocrinos*, in *Nutrición y Bromatología* 2006, Universidad de Granada. <sup>4</sup> Universidad Central de Venezuela, E.d.Q., Facultad de Ciencias, *Instrumental Analítico Guía de Cromatografía*, Caracas, 2008. <sup>5</sup> UNICEF *FISIOLOGIA DE LA GLANDULA MAMARIA Y LACTANCIA*. <sup>6</sup> Cregan MD, H.P., *Computerized breast measurement from conception to weaning: clinical implications*. Journal of Human Lactation, 1999. **15**(2). <sup>7</sup> Stefan M. Waliszewski\*, M.H.M., Pedro César Cantú Martínez, *TEJIDO ADIPOSITO: INDICADOR DE LA CONTAMINACIÓN POR PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS*, in *Salud Pública y Nutrición* Junio 2008. <sup>8</sup> Ministerio de Salud, U.C. *LA LECHE HUMANA, COMPOSICION, BENEFICIOS Y COMPARACION CON LA LECHE DE VACA*. 1995.

## Plataforma portátil de Electroforesis Capilar (EC) con detección C4D. Cuantificación de nutrientes en hidroponia.

**Gabriel Siano<sup>a,b\*</sup>, Agustín Capovilla<sup>a,c</sup>, Juan Carrique<sup>a,c</sup>, Luciana Vera Candioti<sup>b</sup>, Pablo Kler<sup>e</sup>,  
Leonardo Giovanini<sup>a,c</sup>**

<sup>a</sup> sinc(i)-CONICET/UNL, Santa Fe, Santa Fe, Argentina, 3000

<sup>b</sup> FBCB-UNL, Santa Fe, Santa Fe, Argentina, 3000

<sup>c</sup> FICH-UNL, Santa Fe, Santa Fe, Argentina, 3000

<sup>d</sup> CIMEC-CONICET/UNL, Santa Fe, Santa Fe, Argentina, 3000

\* e-mail: gsiano@sinc.unl.edu.ar

El uso racional del agua y la producción de alimentos se encuentran entre las actividades más desafiantes de los últimos años, pensando a futuro. Ambas se relacionan con una significativa velocidad de crecimiento de la población mundial y con varios de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de las Naciones Unidas<sup>1</sup>, incluyendo el desarrollo de tecnología.

La hidroponia, en este sentido, se presenta como una alternativa eficiente para la producción de alimentos, la cual sólo utiliza 10-20% del agua necesaria para cultivos en tierra. A su vez, es capaz de homogeneizar y acelerar la producción de alimentos, pudiendo realizarse en superficies no cultivables y/o verticales, con el potencial de ser automatizada en varios aspectos.

Habitualmente, cuando la medición de la conductividad total de la solución de un sistema hidropónico llega a un umbral inferior, se produce la reposición de nutrientes/sales. Esto implica que no se cuenta con información específica respecto de la identidad de los nutrientes que sobran o escasean. Adicionalmente, no es usual que los pequeños productores analicen las sales que adquieren. Contar con este tipo de información permitiría realizar distintas optimizaciones, tales como el aumento de la masa de los vegetales y/o de la presencia de moléculas de interés para su posterior extracción, o evaluar la salud de los cultivos, entre otras posibilidades. Para obtener una descripción específica del consumo de nutrientes, se proponen soluciones que implican reacciones húmedas, fotométricas, con diversos reactivos, etc<sup>2</sup>. Esto implica varios setups experimentales distintos, poco compatibles con los emprendimientos hidropónicos clásicos.

El presente trabajo expone resultados relacionados a una plataforma portátil de EC-C4D diseñada y desarrollada para cuantificar varios nutrientes esenciales en hidroponia. El sistema fue construido a partir de una fuente modular de alto voltaje (comercial), con el agregado de múltiples diseños en 3D y control logrado mediante circuitería de impresión 3D. A su vez, varios de los conectores necesarios son obtenidos desde insumos de medicina/enfermería, lo cual torna al sistema accesible y de bajo costo. El diseño de los detectores se basa en uno de código abierto previamente reportado<sup>3</sup>, actualmente se cuenta con detección dual y posibilidad de aumentar el número de detectores. La alimentación puede ser de línea o desde una batería de 12V. La operación, así como la visualización de los resultados mientras van siendo adquiridos, se realiza desde una computadora por USB. La plataforma permite realizar inyecciones electrocinéticamente y por presión, para lo cual se desarrollaron una válvula motorizada apta para bajas presiones y un sistema de generación y estabilización de presiones mediante estándares Luer (medicina/enfermería) y estándares de neumática, accesibles y fáciles de conseguir, en conjunto con bombas de jeringa impresas. El lavado a alta presión también fue automatizado, aunque opcionalmente puede realizarse de forma manual, aumentando la autonomía de la plataforma. También se cuenta con la posibilidad de termostatar el sistema.

Como caso de estudio, se presenta el seguimiento del consumo de macro y micro nutrientes en campañas de hidroponia.

<sup>1</sup><https://sdgs.un.org/goals>

<sup>2</sup>Rius-Ruiz, F. X.; Andrade, F. J.; Riu, J.; Rius, F. X. Computer-Operated Analytical Platform for the Determination of Nutrients in Hydroponic Systems. *Food Chem.* 2014, 147, 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.114>.

<sup>3</sup>Francisco, K. J. M.; do Lago, C. L. A Compact and High-Resolution Version of a Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detector. *Electrophoresis* 2009, 30 (19), 3458–3464. <https://doi.org/10.1002/elps.200900080>.

## Analyzing Essential Oil Aroma Compounds: Utilizing GC×GC-HRTOFMS and Chemometrics

Nemanja Koljančić, Olga Vyviurska, Ivan Špánik\*

Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia  
\* e-mail: ivan.spanik@stuba.sk

Analyzing the composition of rose essential oils is challenging due to substantial variations in chemical composition and dominant compounds among oils from the same species<sup>1</sup>. This is primarily a result of various production factors such as climatic conditions, geographical area, picking time, storage conditions, and production method<sup>1-3</sup>. In this study, the potential for classifying different types of rose essential oils was evaluated by examining the separation capabilities of volatile compounds using a combination of enantioselective thermal-modulated two-dimensional gas chromatography and high-resolution time-of-flight mass spectrometry (GC×GC- HRTOFMS) with three distinct stationary phases in the first dimension (Chirasil-Dex, MEGA-DEX DET, and Rt-βDEXsp) and the stationary phase Rxi- 17Sil in the secondary dimension. To achieve this, the compositions of five types of essential oils (*Rosa damascena*, *R. alba*, *R. centifolia*, *R. gallica*, and *Prasophyllum roseum*) were investigated. Through tile-based Fisher-ratio analysis, compounds belonging to the groups of terpenes, esters, ethers, alcohols, aldehydes, ketones, and phenols were identified. The top 100 and 10 features were selected for analysis in each column setup based on the highest *F*-ratio, which contributed most effectively to discrimination using principal component analysis and hierarchical cluster analysis. The findings demonstrated that selecting only ten specific compounds was sufficient for effectively classifying the samples, instead of the initial set of 100 compounds. The top 10 compounds contributing to the aroma, based on *F*-ratio, were consistently identified as phenethyl alcohol, phenylethyl tiglate, and citronellyl formate across all three column set-ups. In column Chirasil-Dex and MEGA-DEX DET column set-ups, geraniol, nerol, and citronellol were also identified, whereas farnesol and epi-γ-eudesmol were exclusively confirmed in column MEGA- DEX DET and Rt-βDEXsp set-ups. In addition to these compounds, methyleugenol, 2-phenylethyl acetate, geranial, and geraniol acetates were identified in Chirasil-Dex set-up. MEGA-DEX DET column set-up revealed the presence of β-eudesmol and β-myrcene, while column Rt-βDEXsp set-up exhibited the presence of menthone, geranyl formate, linalool I, linalool II, and linalyl acetate. To evaluate the separation efficiency of the three column set-ups, separation factors and separation spaces were determined. Chirasil-Dex demonstrated the largest separation factor and separation space, ranging from 47.35% to 56.38%, while Rt-βDEXsp exhibited the smallest, ranging from 23.36% to 26.21%.

<sup>1</sup>Mileva M, Kusovski VK, Krastev DS, Dobrova AM, Galabov AS, Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci., 3(7) (2014) 11-20.

<sup>2</sup>Krupčík J, Gorovenko R, Špánik I, Sandra P, Armstrong DW, J. Sep. Sci., 38(19) (2015) 3397-3403.

<sup>3</sup>Verma RS, Padalia RC, Chauhan A, J. Essent. Oil Res., 28(4) (2016) 332-338.

This project has received funding from Slovak Research and Development Agency under Contract No. APVV-21-0211. Nemanja Koljančić would like to thank for financial contribution from the STU Grant scheme for Support of Young Researchers OPTAL. The authors would like to thank to LECO Corporation for providing ChromaTOF Tile software version 1.01.00.0.



## Implementación y validación de un método QuEChERS para análisis de pesticidas organoclorados y piretroides en leche materna por GC-MS y evaluación en muestras de leche materna en la región metropolitana, Chile.

**MSc. Stuardo Verónica\*, Triviño Iván, Araya Mauricio y Mendoza Néstor**

Instituto de Salud Pública, Santiago, Región Metropolitana, Chile, 8320000 Universidad de Concepción, Concepción, Región del Bío-Bío, Chile, 4030000

\* e-mail: verostuardo@udec.cl

En la década de los años 40' los pesticidas organoclorados fueron utilizados como plaguicidas por primera vez para controlar plagas en el campo de la agricultura, sin embargo, se ha comprobado su persistencia en el ambiente y toxicidad<sup>1</sup>. Estos pesticidas pertenecen al grupo de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) establecidos en el convenio de Estocolmo en el año 2001. Los COPs son compuestos lipofílicos y de persistencia en el medio ambiente por su estructura química de difícil degradación<sup>2</sup>. Cuando las personas son expuestas a éstos, pueden acumularse en los tejidos adiposos, causando diferentes alteraciones a la salud<sup>2</sup>.

Se realizó una evaluación y validación de un método Quechers frente a otros métodos de extracción en SPE para determinación de pesticidas en muestras de leche materna a través de su análisis por GC-MS. Posteriormente, se analizaron 17 muestras de leche materna proveniente de diferentes madres de la región metropolitana de Chile. Las muestras fueron donadas bajo consentimiento informado y recolectadas por el propio equipo de investigación.

Los diferentes pesticidas analizados fueron: hexaclorobenceno, hexaclorociclohexano, Simazina, endosulfán ( $\alpha$ ) y endosulfán sulfato, heptacloro Epóxido, *Cis* y *Trans* Clordano, Dieldrín, p,p'-DDE y Permetrina. Para su cuantificación se utilizó el Aldrín como estándar subrogado (por epoxidación del aldrín a dieldrín) y TPP como estándar interno. Para evaluar los parámetros de validación se utilizó un material de leche sintética, marca NAN®. Los límites de detección se encontraron en un rango de 10  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  a 340  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  de extracto graso y límites de cuantificación de 0,029 a 1,49  $\text{mg}/\text{Kg}$  de extracto graso. El rango de recuperación de cada pesticida fue de un 67,1% a un 100,2%.

De las muestras analizadas, se encontró p,p'-DDE en mayor cantidad, con un promedio de concentración en leche de un  $5,14 \pm 2,27 \mu\text{g}/\text{L}$  correspondiente a un 41,2% del total de muestras, también fue hallado el HCB en valores  $\text{LOD} < \text{LOQ}$ , correspondientes al 17,6% del total de las muestras. Estos resultados fueron coincidentes con los resultados entregados por el 5° Estudio Mundial de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) en leche materna realizado en Freiburg de Brisgovia, Alemania (2008-2009).

<sup>1</sup> L.D. Boada et al. Consumption of foods of animal origin as determinant of contamination by organochlorine pesticides and polychlorobiphenyls: results from a population-based study in Spain. *Chemosphere*, 114 (2014), pp. 121-128.

<sup>2</sup> J. Sifuentes Dos Santos et al. Estimated daily intake of organochlorine pesticides from dairy products in Brazil. *Food Control*, 53 (2015), pp. 23-28.



# SECCIÓN PM

## PREPARACIÓN DE MUESTRAS



## Preparación de un film de agarosa y grafeno funcionalizado con nanopartículas magnéticas para la extracción y preconcentración de progestágenos en aguas naturales

**Maite V. Aguinaga Martínez<sup>a\*</sup>, Fernando Peralta<sup>a</sup>, Claudia E. Domini<sup>a</sup>, Carolina C. Acebal<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

\* e-mail: aguinaga.mai@gmail.com

Los progestágenos son hormonas esteroideas empleadas como método anticonceptivo y de fertilización. Estas sustancias son introducidas continuamente e inevitablemente al ambiente, principalmente a través de efluentes domésticos y hospitalarios. Su peligrosidad radica en que pueden actuar como disruptores endócrinos y, es por este motivo, que se los considera contaminantes emergentes<sup>1</sup>.

En este trabajo se propone el empleo de un film compuesto por agarosa (AG) y grafeno (G) funcionalizado con nanopartículas magnéticas (G-NPM) como adsorbente para la extracción y determinación de medroxiprogesterona (MED), levonorgestrel (LEV), noretisterona (NOR) y progesterona (PRO) presentes en muestras de aguas naturales. Se optimizó tanto la preparación del film como el procedimiento de extracción.

Para la preparación del film, se mezclaron 5,0 mL de una solución de AG 1,6 % (m/v) con 300 mg de G-NPM y se colocaron en un baño de agua a 80°C por 30 min, con agitación magnética. Para lograr la completa dispersión del G-NPM, la solución resultante se sonicó en un baño de ultrasonido por 30 segundos. Luego se colocó en una placa circular, y se llevó a estufa por 15 h a 40°C. Una vez finalizado este tiempo, se obtuvo el film G-NPM-AG.

Se llevó a cabo la optimización de las variables que afectan la extracción para cada uno de los analitos en estudio. Éstas fueron: solvente de acondicionamiento (MeOH, isopropanol), volumen de muestra (10,00-300,0 mL), pH (2,00-8,00), tiempo de extracción (15-40 min), volumen (1,00-5,00 mL) y tiempo de elución (3-15 min). El procedimiento de extracción óptimo consistió en activar el film con 2,00 mL alcohol isopropílico por 5 minutos. Luego, fue sumergido en 100,0 mL de muestra ajustada a pH 3,0, agitando durante 30 minutos. Se retiró el film con un imán y se realizó la elución asistida por ultrasonidos colocando el film en 1,00 mL de acetonitrilo durante 5 minutos. La determinación se llevó a cabo por HPLC-UV a 240 nm. Para ello, se empleó una columna cromatográfica de fase reversa (C18, 150 mm x 4,6 mm, 5 µm). La separación se realizó de forma isocrática, empleando como fase móvil ACN:H<sub>2</sub>O (50:50) a un caudal de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Los intervalos lineales fueron de 2,50-75,0 µg L<sup>-1</sup> para todos los analitos, los LOD se encontraron entre 1,40-1,80 µg L<sup>-1</sup> y los LOQ fueron de 2,50 µg L<sup>-1</sup>.

El método se aplicó a muestras de aguas naturales, obteniéndose valores de recuperación satisfactorios (75-111%).

Como conclusión, para la inmovilización del G-NPM se utilizó AG, que es un material no tóxico, renovable y biodegradable. El film de G-NPM-AG se reutilizó hasta 70 veces, presentando excelentes propiedades adsorbentes y permitiendo la extracción y preconcentración de los progestágenos en estudio.

<sup>1</sup> Salvatierra-Stamp V., Muñoz-Valencia R., Jurado J.M., Ceballos-Magaña S.G., Microchem. J. 140, 87-95 (2018).

## Separación y determinación de especies inorgánicas de Selenio en frutos secos mediante la técnica de microextracción líquido-líquido basada en NADES con detección por ICP-MS

**María B. Botella<sup>a\*</sup>, María N. Oviedo<sup>a</sup>, Pablo Pacheco<sup>b</sup>, Rodolfo G. Wuilloud<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo / Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), CONICET-UNCUYO, Mendoza, Mendoza, Argentina, 5500.

<sup>b</sup>Instituto de Química de San Luis, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas-Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia Bloque III, San Luis, San Luis, Argentina, 5700.

\*e-mail: marenas@mendoza-conicet.gob.ar

El selenio (Se) es un elemento esencial para plantas, animales y seres humanos a bajas concentraciones, aunque su carácter entre esencial o tóxico plantea un rango estrecho de concentraciones. Además, su biodisponibilidad y toxicidad dependen de sus formas químicas, por lo que el análisis de especiación de este elemento en alimentos es de suma importancia. Por ejemplo, las especies inorgánicas de Se son 40 veces más tóxicas que las orgánicas, mientras que el Se(IV) es más tóxico que el Se(VI)<sup>1</sup>. En el caso de los frutos secos, las concentraciones de Se pueden variar desde unos pocos  $\mu\text{g g}^{-1}$  hasta cientos de  $\mu\text{g g}^{-1}$ , y como cada especie representa sólo una fracción de la concentración total, se requiere el uso de una técnica analítica altamente sensible y selectiva para una cuantificación correcta. La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es una técnica ampliamente utilizada para la determinación de Se en muestras de frutos secos debido a su alta sensibilidad y amplio rango lineal<sup>2</sup>. Sin embargo, es necesario una etapa de separación previa para determinar selectivamente las diferentes especies. En este sentido, las técnicas de microextracción que involucran el uso de una cantidad pequeña de extractante son una excelente opción. Los solventes eutécticos profundos (DESs) han surgido recientemente como solventes verdes alternativos dentro de las técnicas de microextracción líquido-líquido (LLME), evitando el uso de solventes orgánicos tóxicos. Más precisamente, los DESs sintetizados a partir de componentes naturales (NADESs), tienen las propiedades de los DESs convencionales, pero además son altamente biodegradables, biocompatibles y reutilizables, lo que los convierte en solventes prometedores para aplicaciones respetuosas del ambiente<sup>3</sup>.

En el presente trabajo, se desarrolló un método eficiente basado en el uso de un NADES hidrófobo en la técnica de LLME asistida por vórtex con solidificación de la gota flotante de NADES (VA-LLME- SFNADES) para el análisis de especiación de Se inorgánico. Las especies de Se(IV) se complejaron selectivamente con pirrolidinditiocarbamato de amonio (APDC) y se extrajeron con 50  $\mu\text{L}$  del NADES timol:ácido decanoico (THY:DA) (1:2) seguido de una rápida separación de fases tras la etapa de congelación. Las especies de Se(VI) que permanecían en la fase acuosa se determinaron directamente por ICP-MS. Bajo condiciones óptimas se obtuvo una eficiencia de extracción del 99,6% para Se(IV), límites de detección de 0,31  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Se(IV) y 0,24  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Se(VI), desviaciones estándar relativas de 3,55% para Se(IV) y 2,99% para Se(VI) y un rango lineal de 0,78- 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ . El método propuesto se aplicó con éxito para la separación y determinación de especies inorgánicas de Se en muestras de frutos secos. Además, se evaluó la sustentabilidad de VA-LLME- SFNADES mediante el uso del software Analytical GREENness (AGREE), obteniendo un valor de 0,60.

<sup>1</sup>M. Llaver, A.L. Chapana, R. Wuilloud, Simultaneous and highly sensitive determination of selenium and tellurium species in environmental samples by on-line ionic liquid based in-situ solvent formation microextraction with hydride generation atomic fluorescence spectrometry detection, *Talanta* 222 (2021) 121460.

<sup>2</sup>M. Ye, J. Li, R. Yu, X. Cong, D. Huang, Y. Li, S. Chen, S. Zhu, Selenium Speciation in Selenium-Enriched Plant Foods, *Food Analytical Methods* 15(5) (2022) 1377-1389.

<sup>3</sup>Y. Liu, J.B. Friesen, J.B. McAlpine, D.C. Lankin, S.-N. Chen, G.F. Pauli, Natural deep eutectic solvents: properties, applications, and perspectives, *Journal of natural products* 81(3) (2018) 679-690.

## Estudios micro- y no-invasivos de la degradación de fotografías de acetato de celulosa como indicadores de su estado de conservación

**Buongarzoni Laura Antonella<sup>a,b\*</sup>, Lopez Rocío<sup>a,b\*\*</sup>, Morales Ana María<sup>b,c</sup>, Marte Fernando<sup>b</sup>, Tascón Marco<sup>b,d</sup>**

<sup>a</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), CABA, Argentina

<sup>b</sup> Centro de Estudios sobre Patrimonios y Ambiente (CEPyA) UNSAM, General San Martín, Buenos Aires, Argentina

<sup>c</sup> Centro TAREA UNSAM, CABA, Argentina.

<sup>d</sup> Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA-CONICET-UNSAM), Buenos Aires, Argentina.

\*buongarzoni@unsam.edu.ar \*\*ropez@unsam.edu.ar

En el campo de la conservación y restauración del patrimonio cultural ha crecido el interés por el estudio del envejecimiento y degradación de polímeros modernos y contemporáneos. Esto se debe en gran medida a que, desde hace ya varias décadas, este tipo de materiales ha incrementado su volumen de una forma muy significativa dentro de museos e instituciones afines. En ese sentido, una parte importante de estas colecciones la comprenden materiales fotográficos como los negativos, dispositivos que constituyen documentos de alto valor histórico y tecnológico. Así es que el acetato de celulosa (AC) se ha convertido en uno de los polímeros más relevantes y conflictivos dentro de dichos acervos pues fue, y continúa siendo, empleado como soporte transparente de la mayoría de las fotografías y películas. Asimismo, este plástico forma parte de otros bienes inscriptos en la esfera patrimonial y del arte moderno-contemporáneo ya desde la primera mitad del siglo XX. La problemática respecto al polímero de AC es que con el paso del tiempo se degrada mediante hidrólisis y desacetilación, liberando ácido acético como subproducto de la descomposición que, a su vez, cataliza la reacción de deterioro. Este fenómeno bien frecuente en los archivos se denomina Síndrome del vinagre y conduce a la contracción del material, exudación de plastificantes, formación de canales, fragilidad, grietas, peligro potencial para otros materiales colindantes y, finalmente, pérdida o alteración de la información contenida en la imagen del documento.<sup>1</sup>

Es por ello que el objetivo de este trabajo fue contribuir al desarrollo de herramientas de diagnóstico micro y no invasivas para el monitoreo del grado de deterioro de soportes de AC. Cabe destacar que en el ámbito del patrimonio cultural es de importancia que las metodologías de análisis sean lo menos invasivas posibles, a fin de disminuir posibles daños a los objetos dado su valor histórico, artístico y/o económico. Para dicho objetivo se propuso una metodología integral en la caracterización de negativos fotográficos estándares envejecidos artificialmente, así como para la identificación de sus principales productos de degradación. Las muestras fueron analizadas de manera organoléptica, por examen microscópico, y empleando fluorescencia de rayos X dispersiva en energía, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en modo ATR y microscopía electrónica de barrido. Además, se optimizó una metodología no invasiva de toma de muestra in situ para detección de compuestos orgánicos volátiles (COVs), basada en micro-extracción en fase sólida de espacio de cabeza (HS-SPME) en línea con cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Actualmente se están llevando a cabo estos ensayos en muestras de carácter patrimonial, generando una base de datos de información química y de deterioros producidos naturalmente.

Hasta el momento se han identificado potenciales marcadores de deterioro que permiten evaluar la evolución del estado de degradación en estadios, a partir de COVs emitidos y cambios fisicoquímicos en el soporte de AC: tempranamente se detectó ácido acético como posible signo de desacetilación del polímero y fenol como producto de descomposición del plastificante, y más tardíamente furfural como producto de descomposición de la celulosa y signo de escisión en cadena del polímero<sup>2</sup>. A partir de la relación entre los fenómenos moleculares que ocurren y los deterioros físicos que se observan, este tipo de enfoques metodológicos macro y micro tienen una gran capacidad para diagnosticar y comprender en profundidad los procesos de degradación del AC

1 Roldão, É. C. T. C. (2018). A contribution for the preservation of cellulose esters black and white negatives [Tesis doctoral, Universidade Nova de Lisboa]. <https://run.unl.pt/handle/10362/59914>

2 Curran, K., Underhill, M., Gibson, L. & Strlič, M. (2016). The Development of a SPME-GC/MS Method for the Analysis of VOC Emissions from Historic Plastic and Rubber <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.08.027>.

## Desarrollo de polímeros sol-gel funcionalizados para extracción dispersiva en fase sólida de drogas antiinflamatorias no esteroideas

**Federico Nicolás Castañeda\***, Maria Emilia Pacheco, Mario Roberto Reta

Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos. Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CIC-PBA 47 y 115 (B1900AJL), La Plata, Bs. As., Argentina

\* e-mail: federicocastaneda@quimica.unlp.edu.ar

Las *drogas antiinflamatorias no esteroideas* (NSAIDs) conforman uno de los grupos de fármacos más utilizados tanto en humanos como animales; estos compuestos y sus metabolitos son excretados principalmente a través de la orina por lo que se pueden encontrar en distintos cuerpos de agua dulce. En los últimos años, se han incluido en la categoría de contaminantes emergentes debido a su persistencia y efectos adversos sobre la biota acuática<sup>1</sup>, por lo que resulta de gran importancia el desarrollo de métodos de remoción y métodos analíticos para su cuantificación. Debido a que se encuentran en un rango de concentraciones de ng/L a µg/L,<sup>1</sup> es necesaria la utilización de técnicas de preconcentración para lograr su determinación analítica. Entre las distintas técnicas existentes, la extracción en fases sólidas, en sus distintas configuraciones y escalas, es una de las más comúnmente empleadas.

En el presente trabajo, se propone el desarrollo de fases sólidas sintetizadas mediante tecnologías sol-gel para la remoción y potencial preconcentración de NSAIDs. La elección de materiales sol-gel se fundamenta en sus propiedades intrínsecas: rigidez, estabilidad química y compatibilidad con agua y alcoholes. Dichos materiales se sintetizan mediante reacciones de hidrólisis y condensación de precursores alcoximetálicos<sup>2</sup> de forma sencilla y bajo condiciones suaves de pH y temperatura, obteniendo una red sólida porosa tridimensional que se puede modificar fácilmente y adaptar a diversas configuraciones.

Se llevó a cabo la síntesis de polímeros sol-gel con distintas funcionalidades dadas por los precursores *3-aminopropil trietoxisilano* (APTES) y *fenil trimetoxisilano* (PTMOS), mientras se mantiene fija la concentración del precursor "entrecruzante" *tetraetoxisilano* (TEOS). De esta forma, obtenemos las siguientes combinaciones de precursores:

❖ **Control:** TEOS  
❖ **A:** TEOS//APTES

❖ **B:** TEOS//PTMOS  
❖ **C:** TEOS//APTES//PTMOS

Los polímeros resultantes pueden aglomerarse y compactarse con facilidad al aplicarles presión, por lo que se plantea su utilización como sorbentes en *extracción dispersiva en fases sólidas* (dSPE) para la remoción de NSAIDs. En relación con SPE convencional, dSPE posee varias ventajas como: (i) simplificar el proceso y reducir los tiempos de extracción y limpieza debido a la menor cantidad de muestra necesaria y evitar el acondicionamiento del sorbente; (ii) el contacto entre las dos fases es inmediato y más efectivo; (iii) se pueden llevar a cabo varias extracciones en simultáneo con mayor reproducibilidad; y (iv) evita taponamientos.<sup>3</sup>

Se estudió la remoción en simultáneo de *ibuprofeno*, *naproxeno*, *diclofenac*, *fenoprofeno*, *ácido salicílico* y *fenbufen*, a dos concentraciones (~1 ppm y ~11 ppm) y dos tiempos de contacto en vórtex (1 hora y 2 horas), siendo separados por centrifugación. Los sobrenadantes y mezclas de partida de los analitos se analizaron mediante HPLC-DAD, donde se observó que los polímeros que contienen tanto APTES como PTMOS (**C**) retienen prácticamente la totalidad de los analitos, mientras que el resto lo hace en menor medida a iguales tiempos de contacto. A partir de estos resultados, podemos postularlos como sorbentes de gran eficiencia para la determinación de NSAIDs en muestras reales.

<sup>1</sup> Rastogi A., Tiwari M. K., Ghangrekar M. M., A review on environmental occurrence, toxicity and microbial degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs), J. Environ. Manag, 300, 1-20, 2021.

<sup>2</sup> Schubert, U., Chemistry and fundamentals of the sol-gel process. The Sol-Gel Handbook, 1, 1-28, 2015.

<sup>3</sup> Socas-Rodríguez, B., Herrera-Herrera, A. V., Asensio-Ramos, M., & Hernández-Borges, J., Dispersive solid-phase extraction. Ana. Sep. Sci., 5, 1525-1570, 2015.

## Extracción sustentable de ocratoxina A en muestras agroalimentarias. Determinación cuantitativa por UHPLC-MS/MS.

**Maríel Cina<sup>ab\*</sup>, Silvana M. Azcarate<sup>ab</sup>, Soledad Cerutti<sup>bc</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Química de San Luis (CCT-San Luis), Facultad de Química Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Laboratorio de Espectrometría de Masas, San Luis, San Luis, CP 5700

<sup>b</sup> CONICET, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Buenos Aires, C1033AAJ

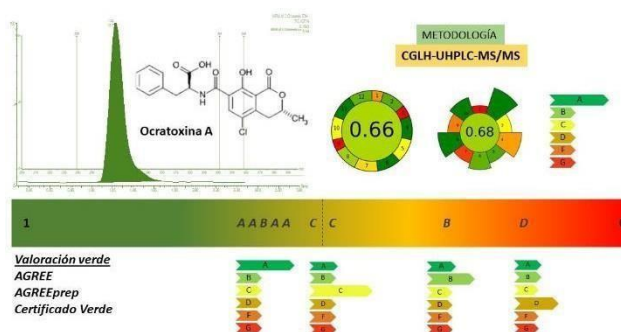
<sup>c</sup> Instituto de las Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, La Pampa, Argentina. CP6300

\* e-mail: cinamariel@gmail.com.ar

Los cereales son susceptibles a la infección y prevalencia de hongos micotoxigénicos. Los cuales permanecen durante las etapas de producción y/o procesamiento de los diversos alimentos a base de éstos. La secreción por hongos de metabolitos secundarios tóxicos, por ejemplo, ocratoxina A (OTA), puede provocar diversos problemas en la salud humana o animal<sup>1, 2</sup>. Es por esto que la Unión Europea ha establecido una concentración máxima permitida de OTA de 5 y 3  $\mu\text{g kg}^{-1}$  en cereales y alimentos elaborados a partir de ellos, respectivamente<sup>3</sup>. La presencia de OTA es un problema de seguridad alimentaria, sus niveles de concentración deben ser controlados y minimizados<sup>4</sup>. Para esto, es necesario contar con metodologías analíticas de determinación y cuantificación que sean sensibles, rápidas, robustas, económicas y, de suma importancia, amigables con el ambiente.

En resumen, la metodología desarrollada y presentada en este trabajo se basó en la extracción líquido-líquido con solventes de diseño conocidos como NADES (*Natural Deep Eutectic Solvents*), con el objeto de reemplazar las extracciones convencionales con solventes orgánicos, reducir el impacto ambiental y, así, mejorar las estrategias de extracción. Se

optimizaron las variables necesarias, a través de herramientas quimiométricas de diseño experimental para alcanzar el máximo rendimiento metodológico. El desarrollo de esta metodología verde, denominada CGLH-UHPLC-MS/MS para la determinación de OTA, alcanzó cifras de mérito satisfactorias, con valores de LOD y LOQ de 0,3  $\mu\text{g L}^{-1}$  y 0,8  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Además, se disminuyó el efecto matriz en un intervalo del 70 al 100 %, según el tipo de muestra estudiada (harina de arroz, arroz y polenta). Finalmente, se estudió la sustentabilidad metodológica a través de diversas métricas como AGREEprep, AGREE y certificado verde, obteniéndose valores de 0,62, 0,66 y categoría A (score 90), respectivamente; las cuales indican el satisfactorio verdor alcanzado para el desarrollo propuesto.



<sup>1</sup>Rausch, A.-K., R. Brockmeyer, and T. Schwerdtle. Food Chemistry 338 (2021) 127801.

<sup>2</sup>Kuang, J., et al. Food Chemistry 416 (2023) 135856.

<sup>3</sup>Iqbal, S.Z., et al., Food Chemistry 210 (2016) 135-140.

<sup>4</sup>da Silva, L.P., et al. Food Chemistry 270 (2019) 420-

## Evaluación de métodos analíticos verdes en el pretratamiento de harina de sorgo: Ultrasonido vs Microondas

**Curti María Isabel<sup>abc\*</sup>, Cora Jofre Florencia<sup>ac</sup>, Camiña José M<sup>a</sup>; Ribotta Pablo D<sup>b</sup>, Savio Marianela<sup>ac</sup>**

a Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (CONICET-UNLPam), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300

b Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos Córdoba (CONICET - UNC), Córdoba, Argentina, 5000

c Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNLPam, Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300

\* e-mail: mariacurti@gmail.com

El sorgo es un grano tradicionalmente utilizado para alimentación animal que posee buenas cualidades nutricionales que permiten impulsar su utilización para consumo humano. Se destaca que es libre de gluten, lo que lo hace apto para incluirlo en dietas de personas con celiaquía o sensibilidad al gluten. El conocimiento de la composición elemental constituye un indicador importante de su perfil nutricional. Para ello la preparación de la muestra es un paso crítico debido al alto contenido de materia orgánica que implica su descomposición, previo al análisis. De acuerdo con procedimientos analíticos sostenibles y ecológicos, la extracción mediante el uso de ultrasonido (UAE) podría proponerse como una alternativa rápida y económica a la digestión por microondas (MWAD) para la preparación de muestras de granos de sorgo. El objetivo de este trabajo fue comparar mediante el uso de 5 índices verdes dos estrategias analíticas para la preparación de muestras empleando HNO<sub>3</sub> diluido y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UAE y MWAD. La eco-escala analítica, certificado verde, Hexagono (H)<sup>1</sup>, AGREE<sup>2</sup> y AGREEPrep<sup>3</sup> se emplearon para este propósito. Se empleó espectrometría de emisión óptica de plasma inducida por microondas (MIP OES) para la determinación de Cu, K, Mg, Mn, P y Zn. Los límites de detección (LOD) oscilaron entre 0,6 (Cu) y 89 (P) mg kg<sup>-1</sup>, y la precisión expresada por la desviación estándar relativa (RSD) fue ≤8% (Zn). Las puntuaciones para la eco-escala y el certificado verde fueron iguales para ambas estrategias de preparación de muestras. Los datos del pictograma H revelaron tres 0, tres 2 y un 1 para el método UAE y tres 2, dos 0 ceros, un 4 y un 1 para el método MWAD como puntuaciones. La principal diferencia se encontró en el cuadrante correspondiente al costo económico, siendo superior para MW. Respecto al índice AGREE el valor obtenido fue de 0,51 para ambos métodos evaluados, mientras que para AGREEprep fue de 0,46 y 0,43 para UAE y MWAD, respectivamente. Las puntuaciones más altas se consideran metodologías más verdes. UAE requirió menos energía durante el paso de preparación de muestras debido a la capacidad de procesamiento de 33 muestras por hora, mientras que MW mostró una capacidad de 11 muestras por hora. Los resultados evidenciaron diferencias especialmente en el tratamiento de la muestra, contemplado por el índice AGREEPrep. En este sentido, a pesar de presentar desempeños similares, UAE demostró ser más ecológico por consumir menos energía por muestra analizada.

<sup>1</sup> Ballester-Caudet A, *et al.*, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, 118 (2019)538-547

<sup>2</sup> F. Pena-Pereira F, Wojnowski W, Tobiszewski M, *Anal. Chem.*, 92(2020)14:10076-10082

<sup>3</sup> Wojnowski W, Tobiszewski M, Pena-Pereira F, Psillakis E, *TrAC - Trends Anal. Chem* 149(2022)116553



## DESARROLLO DE UN MÉTODO DE ANÁLISIS PARA DETECCIÓN DE RESIDUOS DE LEVAMISOL EN TEJIDO ANIMAL

**Ferrara F<sup>a\*</sup>, Lima E<sup>a</sup>, Azcárate F<sup>a,b</sup>, Boschetti CE<sup>a,b</sup>.**

<sup>a</sup> Área Tecnología Química, Fac. Cs. Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Santa Fe, Argentina, 2000.

<sup>b</sup> Instituto de Procesos Biotecnológicos y Químicos (IPROBYQ), CONICET-UNR, Rosario, Santa Fe, Argentina, 2000.

\*e-mail: franco00ferrara@gmail.com.ar

El Levamisol (LVM) es un fármaco antihelmíntico de amplio uso en la medicina veterinaria. Su principal aplicación se debe a su gran eficacia para el control de parásitos nematodos pulmonares y gastrointestinales en bovinos, ovinos y porcinos<sup>1</sup>. Un punto crucial en el tratamiento con este medicamento es la “purga” efectiva del mismo para que al momento de la faena las trazas de antiparasitario en los diferentes tejidos sean inexistentes o menores a los límites máximos de residuos (LMR) establecidos por el Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA) en su resolución 559/11. Los LMR establecidos son de 10 µg/kg para músculo, riñón y grasa, y 100 µg/kg para hígado en tejidos de bovinos, porcinos, aves y ovinos<sup>2</sup>.

Para el análisis de residuos de LVM es necesario contar con métodos confiables y adecuados que permitan la recuperación del analito desde el tejido. Con este fin, en primer lugar, se puso a punto una metodología de laboratorios de referencia, utilizando cromatografía líquida de alta eficiencia con detector de arreglo de diodos (HPLC-DAD) la cual permite alcanzar los LMR indicados por SENASA<sup>1,3</sup>. Sin embargo, el tratamiento de la muestra, que consta de etapas de extracción líquido-líquido, junto con variaciones de pH, arrojó una gran variabilidad en los resultados de los % de recuperación.

Con el fin de mejorar la extracción del analito, posteriormente se desarrolló un método sobre diferentes tejidos bovinos utilizando la técnica de extracción de múltiples residuos denominada QuEChERS<sup>4</sup> por sus siglas en inglés *quick, easy, cheap, effective, rugged and safe*. Los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) obtenidos con la curva de calibración con patrones de LVM, alcanzaron los valores requeridos por los LMR establecidos por la normativa SENASA.

En las pruebas preliminares de este nuevo método extractivo se lograron recuperaciones de aproximadamente 60%, no encontrándose diferencias significativas en este punto con respecto al método de referencia.

Sin embargo, se consiguió mejorar la repetibilidad en el proceso de extracción obteniéndose otras ventajas: disminución en el tiempo de preparación de muestra y disminución de las cantidades de solventes y reactivos, minimizando así el impacto ambiental, corroborado por las métricas de la química verde<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Tyrpenou, A. E., & Xylouri-Frangiadaki, E. M. (2006). Determination of Levamisole in Sheep Muscle Tissue by High-Performance Liquid Chromatography and Photo Diode Array Detection. *Chromatographia*, 63(7-8), 321-326.

<sup>2</sup> Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria. PRODUCTOS VETERINARIOS. Resolución 559/11.

<sup>3</sup> Jedziniak, P., Szprengier-Juskiewicz, T., & Olejnik, M. (2009). Determination of benzimidazoles and Levamisole residues in milk by liquid chromatography-mass spectrometry: Screening method development and validation. *Journal of Chromatography A*, 1216(46), 8165-8172.

<sup>4</sup> Lehotay, S. J. (2006). *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe Approach for Determining Pesticide Residues*. Humana Press eBooks, 239- 261.

<sup>5</sup> Galuszka, A., Migaszewski, Z. M., Konieczka, P., & Namieśnik, J. (2012). Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 37, 61-72.

## Evaluación del contenido de As, B y P en carne porcina mediante MIP OES

**Giacomino, Valentina<sup>a\*</sup>; Cora Jofré, Florencia<sup>ab</sup>; Pacheco, Pablo<sup>c</sup>; Savio, Marianela<sup>ab</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (CONICET-UNLPam), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNLPam, Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300

<sup>c</sup> Instituto de Química de San Luis (INQUISAL), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas (CONICET), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Ciudad de San Luis, Argentina, 5700

\*valegiaco@hotmail.com

Los productos cárnicos constituyen una fuente sustancial de nutrientes como proteínas, grasas, minerales y vitaminas, que son esenciales para el crecimiento y mantenimiento de las funciones corporales, debiendo la mayoría ser aportados por la dieta. Específicamente, la concentración de no metales en los seres vivos está directamente relacionada con su ingesta, la cual varía geográficamente debido a los niveles existentes en el suelo y la capacidad de las plantas para absorberlos, acumularlos y biodisponibilizarlos para el consumo animal. La determinación de estos elementos puede brindar información valiosa que podría interpretarse con respecto a la movilidad, disponibilidad o efectos biológicos, incluyendo la deficiencia y efectos de intoxicación, que dependen en gran medida de su concentración y forma química.

La espectrometría de emisión óptica con plasma inducido por microondas (MIP OES) se encuentra entre las técnicas analíticas modernas, más sensibles, selectivas y versátiles para el análisis multielemental en una gran variedad de muestras. Asimismo, las carnes representan un desafío para los sistemas convencionales de introducción de muestras, ya que estas poseen una matriz orgánica compleja y requieren un paso previo de pretratamiento de muestra. Las tendencias actuales en preparación de muestras buscan su simplificación, miniaturización, automatización, uso de procedimientos libres de solventes o el empleo de solventes amigables con el ambiente, todo ello en concordancia con los principios de la Química Analítica Verde (“Green Analytical Chemistry” -GAC-). En esta búsqueda la radiación infrarroja (IR) está siendo utilizada en el pretratamiento de muestras con matrices complejas, ya que junto al empleo de pequeñas cantidades de ácidos inorgánicos resulta un método eficiente y de bajo costo.

A través del empleo conjunto de IR-MIP OES en concordancia con los principios de GAC, el presente estudio provee información acerca del contenido de As, B y P en muestras de carne porcina.

El procedimiento de digestión de las muestras (150 mg) se realizó empleando un prototipo de digestor IR, ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub> - 14M) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 30%), llevándose a sequedad luego de la adición de pequeños volúmenes. El método propuesto se validó mediante materiales de referencia (Fígado bovino -RM-Agro E3001a y NCS ZC73010). Las recuperaciones oscilaron entre 80 y 120%. Los límites de detección (LOD) fueron 4,5; 72 y 219 µg L<sup>-1</sup> para As, B y P respectivamente, y la precisión (expresada en términos de desviación estándar relativa, RSD) fue mejor al 10%. El procedimiento de preparación de muestras se aplicó con éxito a muestras de carne porcina de la Región Pampeana y resultó ser simple, confiable, rápido, económico y fácil de implementar, mostrando la factibilidad del empleo de esta metodología para la determinación de no metales en las muestras bajo estudio. Además, sigue los principios de la GAC, minimizando la cantidad de reactivos empleados y la generación de residuos; evaluado a través de métricas como AGREE (0,51) y AGREEPrep (0,49).

<sup>1</sup>Song, O.Y., Islam, I., Son, J.H., Jeong, J.Y., Kim, H.E., Yeon, L.S., Jamila, N.K.N., Kim, K. S.,. Meat Sci. 172 (2021) 108344. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2020.108344>.

<sup>2</sup>Cora Jofre F, Azcarate SM, Camiña JM, Pacheco P, Savio M., Advances in Sample Preparation, Volume 5 (2023) 100054, <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2023.100054>

## Evaluación de estrategias de preparación de muestras de carne porcina para la determinación multielemental por MIP OES

**Giacomino, Valentina<sup>a\*</sup>; Rivera Mendiola, Florencia<sup>b</sup>; Pacheco, Pablo<sup>c</sup>; Savio, Marianela<sup>ab</sup>; Cora Jofré, Florencia<sup>ab</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (CONICET-UNLPam), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNLPam, Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300

<sup>c</sup> Instituto de Química de San Luis (INQUISAL), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas (CONICET), Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Ciudad de San Luis, Argentina, 5700

\*valegiaco@hotmail.com

La espectrometría de emisión óptica con plasma inducido por microondas (MIP OES) se destaca entre las técnicas analíticas disponibles más versátiles del mercado. Sus ventajas están relacionadas a la detección multielemental, buena sensibilidad, amplio intervalo lineal de respuesta, permitiendo la determinación de un gran número de elementos incluso en matrices complejas. MIP OES ha ganado gran atención en los últimos años como una alternativa a la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP OES) con costos operativos reducidos al eliminar los requisitos de gases inflamables y/o costosos utilizados en las técnicas de análisis elemental típicas. La determinación elemental en muestras complejas por MIP OES generalmente requiere la destrucción completa de la matriz de la muestra para obtener una solución de los analitos de interés. Por lo tanto, las técnicas de digestión de muestras se utilizan ampliamente para la disolución de analitos elementales. Para el análisis elemental, el procedimiento de preparación de muestra empleado es, además de la toma de muestra, normalmente el paso que consume más tiempo en el análisis general. En el presente estudio se examinó la determinación de minerales y oligoelementos (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na y Zn) de carne de cerdo utilizando tres métodos de pretratamiento de muestras seguidos de determinación mediante MIP OES. Los métodos de pretratamiento de muestras evaluados y optimizados fueron digestión asistida por infrarrojo (IRAE), extracción asistida por ultrasonido (USAE) y digestión asistida por convección (DP). La optimización de las condiciones experimentales de cada sistema de preparación de muestras se realizó mediante un diseño experimental, considerando aquellas variables que influyen significativamente en las respuestas a evaluar: carbono orgánico disuelto (DOC), residuo sólido (SR) y acidez residual (RA). Los factores seleccionados para su evaluación fueron: concentración de HNO<sub>3</sub> (2-4,5-7 M) y concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0-15-30 %), mientras que el tiempo y temperatura de calentamiento se mantuvieron fijos. Se encontró que las mejores condiciones fueron la digestión DP usando 250 mg de muestra y, HNO<sub>3</sub> 2M y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, llevando a sequedad luego de las adiciones de reactivos. El método desarrollado presenta los siguientes límites de detección en mg kg<sup>-1</sup>: Ca (3,9), Cu (0,8), Fe (18,0), K (6,1), Mg (2,9), Mn (0,9), Mo (0,9), Na (8,9) y Zn (1,0). Se digitaron materiales de referencia de matrices similares a la carne con las mismas condiciones en DP, las recuperaciones fueron adecuadas con valores entre 80-120%.

Este estudio propone un procedimiento simple y amigable con el ambiente de preparación de muestras utilizando DG, ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) para determinar las concentraciones de 9 analitos en muestras de carne porcina de la provincia de La Pampa.

<sup>1</sup> Cora Jofre F, Azcarate SM, Camiña JM, Pacheco P, Savio M., *Advances in Sample Preparation*, Volume 5 (2023) 100054, <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2023.100054>.

<sup>2</sup> Babicz M & Kasprzyk A., *Italian Journal of Animal Science*, 18 (2018), 1013-1020, DOI: 10.1080/1828051X.2019.1610337

## Determinación de constantes de distribución gas-polidimetilsiloxano para terpenos mayoritarios de *Cannabis* mediante cromatografía de gases

**Sol Giovannoni<sup>a</sup>, Emilia Frickel Critto<sup>a</sup>, Carlina Lancioni<sup>a\*</sup>, Nicolás Ronco<sup>a</sup>, Cecilia Castells<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos, LIDMA (Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CIC-PBA), La Plata, Buenos Aires, Argentina, 1900

<sup>b</sup> División Química Analítica (Facultad de Ciencias Exactas, UNLP), La Plata, Buenos Aires, Argentina, 1900

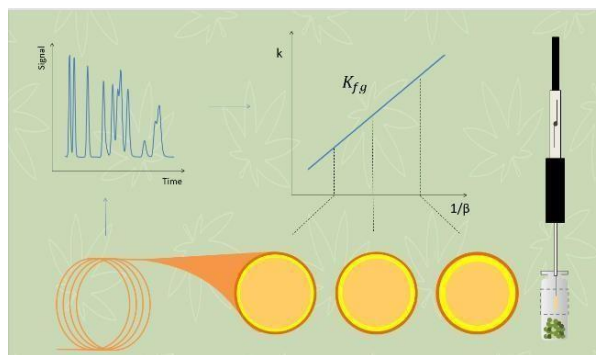
\* e-mail: carlinalancioni@quimica.unlp.edu.ar

Los terpenos y terpenoides pueden ser encontrados en una gran variedad de plantas y son, en gran parte, responsables de su aroma y sabor. Se cree que, en plantas de *Cannabis*, estos compuestos, actúan en conjunto con los cannabinoides produciendo un efecto séquito en el organismo. Las distintas variedades fenotípicas de *Cannabis* y sus productos se pueden identificar según las fragancias que presentan, pues el contenido de terpenos es característico de los distintos cultivares<sup>1</sup>. Así, la determinación analítica de estos compuestos fue cobrando importancia en los últimos años y por sus características fisicoquímicas se puede llevar a cabo mediante micro- extracción en fase sólida sobre headspace (HS-SPME) acoplado a cromatografía de gases<sup>2</sup>.

La técnica de HS-SPME consiste en un sistema de tres fases, que incluye muestra, fase gaseosa y fase extractante (fibra), e involucra dos equilibrios: por un lado, la distribución del analito entre la muestra y el headspace o fase gaseosa ( $K_{gs}$ ); por otro lado, la distribución entre el gas y la fibra o fase extractante ( $K_{fg}$ ). El producto matemático de estas constantes define  $K_{fs}$ , la constante global del proceso de extracción que indica la afinidad del analito por la fibra respecto de la matriz. Generalmente, estas constantes están dominadas por el valor de  $K_{fg}$ , ya que  $K_{gs}$  es varios órdenes de magnitud menor. Esto indica que la selección de la fibra puede llevarse a cabo comparando valores de  $K_{fg}$  de los analitos de interés en distintas fases extractantes.

En el presente estudio se determinaron constantes de distribución gas-polidimetilsiloxano (PDMS), para 23 terpenos comúnmente hallados en *Cannabis*, mediante un método basado en cromatografía de gases. Para ello se construyeron cinco columnas capilares de PDMS con distinta relación de fases ( $\beta$ ) y longitudes inusualmente cortas a fin de lograr eluciones a temperaturas relativamente bajas en tiempos razonables. Con estas columnas se determinó el factor de retención de los terpenos en condiciones isotérmicas a tres temperaturas entre 303.15 y 343.15 K. Además, se obtuvieron regresiones de van't Hoff, que permitieron estimar los valores de  $K_{fg}$  a 298.15 K de manera de poder comparar con los datos encontrados en bibliografía, hallando buena concordancia.

En conclusión, mediante el uso de una técnica sencilla y robusta se obtuvieron valores de  $K_{fg}$  para 23 terpenos a tres temperaturas. Se espera que estos resultados contribuyan en el desarrollo y optimización de métodos de pretratamiento por HS-SPME.



<sup>1</sup> S. Andrade-Ochoa, A. Camacho, L. Rodríguez-Valdez, M. Villanueva, G. Nevarez-Moorillon, Theoretical Properties of Terpenes and their Relationship with Biological Activities., in: Nov. Sci. Publ. Inc., 2014: pp. 213-236.

<sup>2</sup> S. Giovannoni, C. Lancioni, C. Vaccarini, D. Sedan, D. Andrinolo, C. Castells, Determination of variability of terpenes and terpenoids in *Cannabis sativa* by gas chromatography-flame ionization detection and gas chromatography-mass spectrometry, J. Chromatogr. A. 1687 (2023) 463669.

## Desarrollo y caracterización de fases extractantes para microextracción en fase sólida conteniendo redes metal-orgánicas

**Giovannoni Sol \*, Reta Mario**

<sup>a</sup> Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos, LIDMA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CIC-PBA La Plata, Buenos Aires, Argentina (1900)  
\*e-mail: solgiovannoni@quimica.unlp.edu.ar

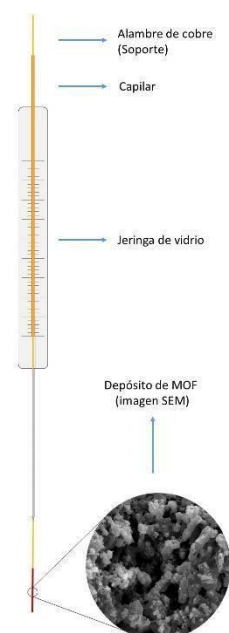
Las Redes Metal-Orgánicas (MOFs, del inglés “Metal-Organic Frameworks”) son polímeros de coordinación cristalinos microporosos formados por núcleos metálicos ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ , etc.) conectados entre sí por ligandos orgánicos (1,4-bencendicarboxilato, 1,3-imidazolato, etc.) que tienen propiedades únicas como gran área superficial, elevada porosidad, tamaño de poro uniforme, química superficial ajustable y diversidad estructural. Los MOFs se aplican en diversos campos como la preparación de columnas para cromatografía, almacenamiento de gases, sensores químicos, entre otras.<sup>1</sup> La microextracción en fase sólida sobre espacio de cabeza (HS-SPME) es una técnica establecida para el pretratamiento de muestras que emplea una fibra formada por una fase extractante depositada sobre un soporte, que se expone al espacio de cabeza de un vial sellado que contiene la muestra. De esta manera, los analitos volátiles pasan de la muestra al espacio de cabeza y, de acuerdo a su afinidad por la fase extractante, se adsorben en ésta y, posteriormente, se desorben térmicamente en el inyector de un cromatógrafo de gases. Varios autores han reportado la fabricación de fibras para SPME utilizando diferentes MOFs (MIL-53(Al), MOF-177, HKUST-1, MOF-199, etc.) con distintos tipos de soportes, como capilares de sílice o alambres de cobre, nicromo y acero inoxidable, sobre los cuales se adhieren los MOFs utilizando pegamentos, como silicona o resina epoxi. También se ha explorado el crecimiento *in-situ* de los cristales.<sup>2-4</sup>

En este trabajo se fabricaron fibras para HS-SPME conteniendo MOFs utilizando materiales simples y económicos. El dispositivo consta de una jeringa de vidrio de 50  $\mu\text{L}$ , dentro de la cual se pasa un alambre de cobre (soporte) y un capilar de sílice que funciona como émbolo para realizar las etapas de exposición y retracción de la misma. El alambre de cobre se

somete a un pretratamiento con ácido para reducir su dimensión lo que permite lograr diferentes espesores de fibra, además de generar una superficie rugosa que facilita la adhesión del MOF. Posteriormente, se sumerge secuencialmente en una solución de silicona disuelta en tolueno y luego, en el MOF, específicamente el MIL-101(Fe). Las fibras se curaron durante 1h a 200 °C. Se ensayó una y cinco capas consecutivas de silicona y MOF, para evaluar el efecto de la silicona en los poros del MOF. Adicionalmente, se fabricó una fibra de referencia compuesta únicamente por pegamento, con el propósito de descartar el efecto de éste en la extracción. Se prepararon cuatro fibras con distintos espesores de fase extractante.

Para estudiar el comportamiento de las fibras se utilizaron soluciones acuosas conteniendo 5 hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) que fueron analizados mediante CG-FID. Se determinó el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de los analitos con cada fibra y se estudió el efecto de la relación de volúmenes de muestra/espacio de cabeza en la capacidad extractiva. Con la finalidad de aplicar las fibras a muestras reales, se construyeron curvas de calibración y se calcularon las cifras de mérito más importantes del método analítico.

El método propuesto permitió fabricar exitosamente fibras de HS-SPME conteniendo MOFs y utilizarlas para la extracción y cuantificación de PAHs en muestras acuosas.



<sup>1</sup> S. Chen, B.E.G. Lucier, P.D. Boyle, Y. Huang, Chem. Mater. 28 (2016) 5829-5846.

<sup>2</sup> X.F. Chen, H. Zang, X. Wang, J.G. Cheng, R.S. Zhao, C.G. Cheng, X.Q. Lu, M, Analyst. 137 (2012) 5411-5419.

<sup>3</sup> S. Sun, L. Huang, H. Xiao, Q. Shuai, S. Hu, Talanta. 202 (2019) 145-151.

<sup>4</sup> G. Wang, Y. Lei, H. Song, Talanta. 144 (2015) 369-374.

## Extracción asistida por ultrasonido para la obtención de antioxidantes de residuos de orujo de oliva

**N. González<sup>a\*</sup>, O. V. López<sup>b</sup>, C.C. Acebal<sup>a</sup>, C.E. Domini<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> INQUISUR (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000

<sup>b</sup> PLAPIQUI (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 800

\* e-mail: gonzalez.natalia@uns.com.ar

El interés por obtener compuestos bioactivos de valor añadido a partir de residuos y subproductos de la agroindustria ha aumentado en las últimas décadas<sup>1</sup>. Los antioxidantes son compuestos que retardan el proceso de oxidación mediante la inhibición de la iniciación o propagación de reacciones de oxidación en cadena y se utilizan en los envases activos ya que son una tecnología eficaz para preservar alimentos sensibles al oxígeno. Para aislar estos componentes bioactivos se usan técnicas de extracción convencionales, como la maceración, basadas en disolventes. Sin embargo, estos métodos tienen limitaciones como el consumo elevado de disolvente y tiempos largos de extracción. Por consiguiente, es necesario encontrar métodos alternativos para mejorar el proceso de extracción, aumentando el rendimiento y la calidad de los extractos, tal como extracción asistida por ultrasonido (EUA)<sup>1</sup>. El objetivo de este estudio fue evaluar la efectividad de la EUA en la obtención del extracto del orujo de oliva utilizando etanol como solvente, y su posterior aplicación en bioenvases de alimentos. Se utilizaron muestras de orujo de oliva (MO) obtenidas de la zona de Bahía Blanca (Finca Don Nicolás, Coronel Dorrego). Las muestras MO fueron caracterizadas mediante FTIR y se determinó su porcentaje de humedad (52,4%) y materia grasa (10,4 % p/p en base húmeda). La extracción convencional y EUA se realizó a partir de: i) MO tal cual, ii) MO secadas en estufa a 40 °C, molidas y liofilizadas (Rifacor, L-A-B3-C) (MOSML) y iii) MOSML desgrasadas (método de Soxhlet) (MOD)<sup>2</sup>. Con respecto a la EUA, se optimizó la proporción de disolvente etanol-agua (60:40, 50:50, 40:60), la amplitud de ultrasonido (60, 80 y 100), el tiempo de ultrasonido (2-5min) y la relación muestra-solvente (0,5-1 g). El método de extracción óptimo correspondió a una relación muestra-solvente de 1:10, aplicando 30 segundos de ultrasonido a 50 % de amplitud 80, tiempo de ultrasonido 2 min y proporción de disolvente etanol-agua 50:50. A cada extracto se le determinó el contenido fenólico total (CFT) mediante el método de Folin-Ciocalteu (mg ácido gálico (AG)/g de orujo de oliva). La cuantificación se realizó por espectrofotometría UV-Vis a 752 nm usando un estándar de AG, con una ecuación de la recta  $y = 0,0698x + 0,1671$  (intervalo lineal entre 0,5-24 mg L<sup>-1</sup> de AG, con un coeficiente de correlación de 0,994), límite de detección de 0,0206 mg·g<sup>-1</sup>, límite de cuantificación de 0,0302 mg·g<sup>-1</sup>. Se observó un CFT de los extractos obtenidos por EUA de MO tal cual, MOSML y MOD de 1,3 ± 0,09, 3,2 ± 0,07 y 5,1 ± 0,04 mg AG/g MO, respectivamente; mientras que la extracción convencional presentó valores de 0,7 ± 0,01, 0,9 ± 0,03, 0,9 ± 0,02 mg AG/g para MO tal cual, MOSML y MOD respectivamente. Como conclusión se puede resaltar que, la EUA permite obtener extractos etanólicos de MO con una posible aplicación en la industria alimentaria con una mayor concentración de antioxidantes, siendo el extracto obtenido atractivo para el desarrollo de biomateriales activos para envases o recubrimiento de alimentos.

<sup>1</sup>Tapia-Quiros P et al., *Antioxidants*, 9(11) (2020) 1074.

<sup>2</sup>Niknam SM, Kashaninejad M, Escudero I, Sanz MT, Beltrán, Benito MJ, *Journal of Cleaner Production* 316 (2021) 128340.

## Análisis de contaminantes orgánicos emergentes en muestras de agua de riego y consumo humano

**María Guíñez<sup>a,b</sup>\*, Nora Merino<sup>a</sup>, Adriana Bochetto<sup>a</sup>, Soledad Cerutti<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Área de Química Analítica, Facultad de Química Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Laboratorio de Espectrometría de Masas, Bloque III, Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina.

<sup>b</sup> Instituto de Química de San Luis (UNSL - CONICET CCT-San Luis), Laboratorio de Espectrometría de Masas, Bloque III, Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina.

\* e-mail: meguinez@unsl.edu.ar

Existe en la actualidad un gran número de contaminantes orgánicos emergentes de origen antropogénico en el ambiente. Entre estos compuestos, son de interés las Aminas Aromáticas Heterocíclicas (HAAs). La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer considera a las HAAs *MeIQ*, *MeIQx*, *PhIP*, *AaC*, *MeAaC*, *Trp-P-1*, *Trp-P-2* como posibles carcinógenos humanos (clase 2B) y a *IQ* como un probable carcinógeno humano (clase 2A), recomendando una reducción de la exposición a estos compuestos. A pesar de que las HAAs fueron descubiertas en la década del 70' y es conocido su carácter ubicuo y tóxico, el desarrollo de metodologías de análisis para su determinación se ha centrado principalmente a alimentos procesados<sup>1</sup>. El agua es un derecho para la vida y para las distintas actividades que el mismo ser humano necesita para subsistir. La contaminación del agua tiene un grave impacto, afectando negativamente su consumo directo o actividades como higiene, industria, piscicultura, agricultura y recreación; entre otras. En este contexto, se presenta el desarrollo de una novedosa metodología para la extracción y preconcentración de HAAs en muestras de agua destinadas al consumo humano y al riego. La metodología propuesta se basada en la microextracción en fase sólida ( $\mu$ SPE) y posterior determinación mediante cromatografía líquida de ultra elevada resolución (UHPLC) acoplada a un sistema de ionización química por electrospray, configurado en modo de polaridad positivo, asociado a un espectrómetro de masa en tándem ((+)ESI-MS/MS). Para el desarrollo  $\mu$ SPE, se diseñó la síntesis de un monolito polimérico orgánico a partir de ácido metacrílico como monómero funcional, etilenglicol dimetacrilato como agente entrelazante, acetronitrilo como disolvente porogénico y azobisisobutironitrilo como reactivo iniciador. La estrategia extractiva se optimizó utilizando herramientas quimiométricas multivariadas y se evaluó su compatibilidad con los principios de la Química Analítica Verde. En este sentido, el monolito orgánico sintetizado se trituró, tamizó y se empleó una masa de 10 mg del material como sorbente contenido en un cartucho de SPE. El acondicionamiento de la fase sólida se realizó con 1 mL de ACN:MeOH (70:30, v/v) y 1 mL de H<sub>2</sub>O. A continuación, la etapa de carga de muestra consistió en pasar por el sorbente un volumen de 20 mL de muestra y, posteriormente, la elución de las HAAs se realizó con 0.2 mL de ACN:MeOH (70:30, v/v) acondicionada con 0.1% (v/v) de ácido fórmico. A continuación, se llevó a cabo el análisis en el sistema determinativo. El método desarrollado presentó LODs y LOQs promedio de 7.3 y 25.8 ng L<sup>-1</sup>; respectivamente, y recuperaciones entre 85 y 100% para la mezcla de analitos, con una reproducibilidad mejor al 6.7%. El método se aplicó satisfactoriamente a la determinación de HAAs en muestras de agua de consumo humano (red, envasada, mineral y post-filtro de uso domiciliario) y riego de zonas urbanas y rurales. La metodología propuesta constituye una herramienta sensible, selectiva, sencilla, rápida y amigable con el ambiente, características de suma importancia para la aplicación al monitoreo de HAAs en diversas matrices de importancia ambiental y alimentaria.

<sup>1</sup> Dong H *et al.* Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 19(2) (2020) 365.

## Microextracción en fase sólida dispersiva magnética utilizando MOFs para el control de filtros UV en vegetales

Alicia Lapierre <sup>b</sup>, Soledad Cerutti <sup>a,b</sup>, María Guiñez <sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> Área de Química Analítica, Facultad de Química Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Laboratorio de Espectrometría de Masas, Bloque III, Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina.

<sup>b</sup> Instituto de Química de San Luis (UNSL - CONICET CCT-San Luis), Laboratorio de Espectrometría de Masas, Bloque III, Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina.

\* e-mail: meguinez@unsl.edu.ar

El aumento progresivo del ingreso de radiación solar y los efectos nocivos que produce en la salud humana, como el cáncer de piel, ha generado un incremento en el uso de productos de cuidado personal que contienen filtros UV (UVF). Además, los UVF se utilizan como agentes protectores de gafas de sol y productos de limpieza para el hogar y lavandería. Los compuestos presentes en estas formulaciones son las especies derivadas de la benzofenona (BPs), entre ellas las más importantes son BP-1, BP-2, BP-3 y BP-8. Debido al uso extensivo y su marcada presencia en el medio acuático, los UVF se han convertido en un problema ambiental por sus propiedades tóxicas en organismos, considerándose como contaminantes orgánicos emergentes. A pesar de que en los últimos años ha ganado mayor atención su análisis en muestras ambientales (aguas y lodos) y algunos alimentos procesados contenidos en diversos embalajes, aún existe una vacancia importante en la literatura científica en cuanto a metodologías analíticas capaces de determinar UVF en materias primas alimentarias, como los cultivos.

En este trabajo se presenta una metodología analítica novedosa para la determinación de UVF en muestras de vegetales. Inicialmente se desarrolló un método de análisis mediante UHPLC-MS/MS, para ello se evaluaron y se optimizaron los diferentes parámetros operativos que afectan la eficiencia separativa de las BPs, se optó por una columna de cromatografía líquida de fase reversa (Fenilo-C<sub>18</sub>). Además, se estudió la estabilidad y rendimiento en la producción de moléculas cargadas en la fase gaseosa previo a su introducción al espectrómetro de masa, seleccionando la fuente de ionización por electrospray (ESI) en modo de polaridad negativo. Las condiciones de fragmentación de los iones pseudo-moleculares fueron optimizadas para la obtención de información estructural de los mismos. La metodología de extracción y preconcentración de los analitos se basó en la técnica de microextracción en fase sólida magnética (M $\mu$ SPE). En este sentido, el nanomaterial magnético se sintetizó a partir de la carbonización a 600°C en atmósfera inerte de la red organometálica tipo ZIF-74-Co/Zn (C-MOF). Posteriormente el C-MOF fue caracterizado por SEM, isothermas BET, entre otras técnicas. Las principales variables que influyen en la eficiencia de la M $\mu$ SPE fueron optimizadas a partir de herramientas quimiométricas y se evaluó su veredor a partir de métricas verdes. Así, la metodología propuesta se aplicó a muestras de tomates de diversa procedencia (comercial, orgánica, productos procesados, etc.) y se determinó las BPs en estudio en concentraciones potencialmente tóxicas en el orden de los 20 - 50 ng g<sup>-1</sup>. La metodología desarrollada constituye una herramienta para la determinación sensible y selectiva de BPs aplicada a matrices de importancia alimentaria. Además, por su simplicidad operativa la hacen adecuada para los análisis de rutina.

<sup>1</sup> Lee KM *et al.* Environmental Research, (2023) 115305.



## Determinación de plaguicidas semivolátiles mediante microextracción en fase sólida asistida por vacío

**Carlina Lancioni<sup>a,\*</sup>, Marcos Tascón<sup>b,c</sup>, Roberto Candal<sup>b</sup>, Cecilia Castells<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos, LIDMA, Facultad de Ciencias Exactas (UNLP, CIC-PBA), La Plata, Buenos Aires, Argentina, B1900AJL.

<sup>b</sup>Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA-CONICET), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), San Martín, Buenos Aires, Argentina, 1650.

<sup>c</sup>Centro de Estudios sobre Patrimonios y Ambiente, CEPyA, Escuela de Hábitat y Sostenibilidad -Escuela de Arte y Patrimonio, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), San Martín, Buenos Aires, Argentina, 1650.

\* e-mail: carlinalancioni@quimica.unlp.edu.ar

La protección de cultivos mediante el uso de plaguicidas se ha convertido en un tema de creciente interés y debate público, dado que si bien es una práctica que responde a la necesidad de controlar plagas para producir alimentos en cantidades acordes a una población que se encuentra en continuo crecimiento, tiene la desventaja de generar contaminación ambiental.

Según sus características químicas, los plaguicidas pueden clasificarse en compuestos organoclorados (OCs), organofosforados (OPs), carbamatos, piretrinas y piretroides. Los compuestos OPs, debido a sus diversas acciones biocidas, han sido utilizados ampliamente y continuamente durante décadas, constituyendo aproximadamente el 38% respecto del total de plaguicidas empleados a nivel mundial<sup>1</sup>. Al tratarse de compuestos relativamente semivolátiles, permiten extender la duración de su actividad por permanencia en el sitio de aplicación. Sin embargo, afectan adversamente a varios organismos no-blancos (animales y seres humanos) y contaminan a los alimentos y al medioambiente, especialmente a los recursos hídricos.

En vista de los efectos negativos de los plaguicidas OPs, resulta de suma importancia contar con metodologías de determinación rápidas y confiables que proporcionen bajos límites de detección para aplicar en el análisis de muestras ambientales. Si bien el uso de cromatografía de líquidos y electroforesis capilar ha sido reportado para el análisis de estos compuestos, la cromatografía de gases (CG) resulta una opción más adecuada, ya que no contribuye a la contaminación debido a que se trata de una técnica separativa libre de uso de solventes. Además, en relación al procesamiento de muestras reales, es natural combinar la CG con el uso de la microextracción en fase sólida sobre espacio de cabeza (HS-SPME) tanto para la preconcentración de los compuestos así como para la reducción de efectos de matriz indeseados. En este sentido, debido a las características semivolátiles de los OPs, la cinética del proceso extractivo mediante HS-SPME es más lenta que para sustancias volátiles a causa de la menor afinidad por la fase gaseosa respecto a la muestra (menores constantes de Henry)<sup>2</sup>. Como consecuencia, si se desea trabajar en condiciones de equilibrio manteniendo el tiempo de análisis en un valor operativamente razonable, es necesario contar con estrategias para acelerar el proceso extractivo.

Se ha demostrado recientemente que la resistencia a la transferencia de masa de compuestos semivolátiles hacia la fase gaseosa disminuye en la interfaz muestra-espacio de cabeza en condiciones de presiones reducidas dentro del recipiente de muestreo, dando lugar a la técnica denominada HS-SPME asistida por vacío (Vac-HS-SPME)<sup>3</sup>. En este contexto, el objetivo del presente trabajo consistió en desarrollar un dispositivo para implementar esta metodología y seleccionar un grupo de 21 OPs con diversas volatilidades como etoprofos, forato y clorpirifos, de manera de evaluar la aplicabilidad de la Vac-HS-SPME para dichos compuestos desde una matriz acuosa, en comparación con la HS-SPME. Para esto se compararon fibras de SPME con distintas características químicas (polidimetilsiloxano y polietilenglicol) para construir perfiles de tiempo de extracción en condiciones de presión atmosférica y reducida, empleando como método de análisis CG acoplada a espectrometría de masas.

<sup>1</sup> Pundir CS, Malik A, Journal of Biosensors and Bioelectronics, 140 (2019) 111348.

<sup>2</sup> Pawliszyn J, Handbook of Solid-Phase Microextraction, Elsevier, 2012.

<sup>3</sup> Psillakis E, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 412 (2020) 5989-5997.

## Incorporación de un líquido iónico magnético en la técnica de microextracción líquido-líquido dispersiva asistida por efervescencia para el análisis de especiación de Hg

**Aldana A. Lemos\***, Cecilia E. Lujan, María N. Oviedo, Rodolfo G. Wuilloud

Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo / Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), CONICET-UNCUYO, Mendoza, Mendoza, Argentina, 5500.

\* e-mail: alemos@mendoza-conicet.gob.ar

El mercurio (Hg) y sus diferentes especies químicas son considerados contaminantes globales muy peligrosos debido a su persistencia en el ambiente, su fácil bioacumulación y biomagnificación en la cadena alimentaria, lo que representa un riesgo tanto para la salud humana como para el ambiente.<sup>1</sup> Debido a su elevada toxicidad, la presencia de Hg debe controlarse desde concentraciones muy bajas ( $\mu\text{g L}^{-1}$  o aún menores  $\text{ng L}^{-1}$ ). De hecho, numerosos organismos internacionales de control reconocidos, como la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), establecen una concentración de Hg en agua potable no mayor a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  en la mayoría de los casos. Por lo tanto, existe una demanda continua de métodos de alta sensibilidad y exactitud para el análisis de especiación de Hg desde muy bajas concentraciones.<sup>2</sup>

En el presente trabajo, se evaluó la implementación de un líquido iónico magnético (MIL) como fase extractante en la técnica de microextracción líquido-líquido asistida por efervescencia (EA-DLLME). Inicialmente, a una solución acuosa conteniendo  $4 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg(II) y especies metiladas de Hg se añadió HCl  $3 \text{ mol L}^{-1}$  para la formación del complejo  $\text{HgCl}_2$ . Posteriormente, se añadió NaCl al 0,75% para regular la fuerza iónica. Luego, se añadieron en simultáneo  $75 \mu\text{L}$  del MIL tetracloroferrato(III) de trihexil(tetradecil)fosfonio ( $[\text{P}_{6,6,6,14}]\text{FeCl}_4$ ) y la solución previamente preparada a un tubo que contenía  $50 \text{ mg}$  de  $\text{NaHCO}_3$ . La formación de burbujas de  $\text{CO}_2$  producto de la reacción entre  $\text{NaHCO}_3$  y HCl, dispersó la fase extractante aumentando de este modo el área de contacto, permitiendo la extracción eficiente del clorocomplejo en la fase MIL y permaneciendo en el sobrenadante las especies orgánicas. En condiciones experimentales óptimas, se obtuvo una eficiencia de extracción de Hg(II) del 95%. El procedimiento fue simple, eficiente y rápido, ya que al aprovechar las propiedades magnéticas del MIL no se requirió una etapa de centrifugación, lo cual reduce el consumo energético.

Este trabajo informa la primera aplicación del MIL  $[\text{P}_{6,6,6,14}]\text{FeCl}_4$  junto con la técnica EA-DLLME para la extracción de Hg. La utilización del MIL para la separación y extracción de especies de Hg presenta potencial para metodologías analíticas, lo cual es de especial utilidad para los laboratorios de control de calidad de agua y alimentos.

<sup>1</sup>Conchado-Amado P., Sánchez-Piñero J., Moreda-Piñero J., Turnes-Carou I., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo S., Ultratrace mercury determination in seawater after vortex-assisted liquid-liquid micro-extraction. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 204 (2023) 106683.

<sup>2</sup>Amico D., Tassone A., Pirrone N., Sprovieri F., Naccarato A., Journal of Hazardous Materials (2022) 128823.

## Microextracción en fase sólida magnética dispersiva mediante un híbrido solvente eutéctico - nanotubos de carbono (MDES@CNT) para la potencial determinación de As total en muestras de frutas

**Cecilia E. Lujan\*, Aldana A. Lemos, María N. Oviedo, Rodolfo G. Wuilloud**

Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo / Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), CONICET-UNCUYO, Mendoza, Mendoza, Argentina, 5500.

\* e-mail: clujan@mendoza-conicet.gob.ar

El arsénico (As) es un elemento cancerígeno, mutagénico y tóxico presente en el ambiente y ciertos alimentos tanto bajo formas inorgánicas como de compuestos organoarsenicales.<sup>1</sup> Es por esto que la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ASTDR) clasifica el As como uno de los primeros 20 constituyentes extremadamente peligrosos y esto hace que su determinación en el ambiente y alimentos sea de vital importancia.<sup>2</sup> De hecho, considerando que la presencia de As en frutas puede verificarse como consecuencia de plaguicidas contaminados con diversos metales o por el riego con aguas conteniendo dicho elemento tóxico, el Reglamento Técnico de Mercosur establece límites de As en zumos y néctares de frutas de  $10 \mu\text{g g}^{-1}$  y frutas frescas de  $30 \mu\text{g g}^{-1}$ , aunque su determinación es sumamente necesaria incluso de los más bajos niveles de concentración<sup>3</sup>. Para ello, es necesario una etapa de preconcentración para aumentar la sensibilidad de las metodologías analíticas.

En el presente trabajo se evaluó el uso de un híbrido magnético MDES@CNT como fase extractante en una microextracción en fase sólida dispersiva (D- $\mu$ SPE). Se prepararon soluciones de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III) a pH 3 con solución tampón de citrato/cítrico, posteriormente se adicionó pirrolidin ditiocarbamato de amonio (APDC) para la formación de un complejo. Por otro lado, se preparó en simultáneo el híbrido magnético con 2 mg de CNT y 60  $\mu\text{l}$  de MDES (Ácido Decanoico : Mentol : Cloruro de Disprobio). Una vez formado el híbrido se traspasó la solución acuosa al tubo que contiene el mismo y se sometió durante 6 min a agitación vortex para favorecer la dispersión de la fase extractante, la cual se recuperó luego mediante un campo magnético externo para la posterior determinación del As(III) remanente en la solución acuosa de forma directa por espectrometría de fluorescencia atómica (AFS). En condiciones experimentales óptimas se obtuvo una eficiencia de extracción del 89% y el procedimiento fue simple, eficiente y rápido ya que se aprovecharon las propiedades magnéticas del híbrido para evitar la centrifugación. Esto redujo los tiempos del procedimiento y el consumo energético.

En este trabajo se informa la primera aplicación del híbrido magnético MDES@CNT para la extracción de As. El empleo de híbridos magnéticos para la determinación de As presenta potencial para el desarrollo de metodologías analíticas más ecológicas siguiendo el lineamiento de la Química Analítica Verde.

<sup>1</sup>D'Amore T., Miedico O., Pompa C., Preite C., Lammarino M., Nardelli V., *Life* 13(2) (2023) 511.

<sup>2</sup>Altunay, N., Elik A., Lanjwani M.F., Tuzen M., *Microchemical Journal* 179 (2022) 107541.

<sup>3</sup>Carbajal Mayta F. E., Determinación cuantitativa de cadmio y arsénico en el fruto de naranja en dos localidades del Perú; Huaral-Lima y Chanchamayo-Junín, en el 2018. 2023.

## Extracción selectiva de melatonina en rizobacterias mediada por Sistemas Eutécticos Profundos Naturales Hidrofóbicos

**Sabrina B. Mammana<sup>a\*</sup>, María F. Jofré<sup>a,b</sup>, Brenda V. Canizo<sup>a</sup>, Ana C. Cohen<sup>b</sup>,  
Federico J.V. Gómez<sup>a</sup>, María F. Silva<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Grupo de Química Analítica Verde, Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (GQAV-IBAM-CONICET)  
Chacras de Coria (5505), Mendoza, Argentina

<sup>b</sup> Grupo de Fisiología Vegetal y Microbiología, Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (GFVyM-IBAM-CONICET) Chacras de Coria (5505), Mendoza, Argentina

\* sabri.mammana@gmail.com.ar

La melatonina (MEL) es una hormona producida de forma natural por la glándula pineal en el cerebro humano. Recientemente, se reportó la producción de MEL a partir de rizobacterias promotoras del crecimiento de las plantas o PGPR. Dichas PGPR pueden, a partir de un precursor como el triptófano (Trp), producir MEL en concentraciones bajas y, por lo tanto, su determinación directa requiere equipamiento con alta sensibilidad o una etapa previa de preconcentración. Se han informado diversas técnicas de extracción y preconcentración para extraer compuestos de soluciones acuosas, especialmente aquellas basadas en la extracción en fase sólida. Sin embargo, estas técnicas presentan varias limitaciones que requieren mejoras o reemplazo por otras más ecológicas, entre ellas, el consumo de muestra, adsorbente, solvente, gases para secado, energía y tiempo de preparación, y la toxicidad y el riesgo químico que conllevan. Por otro lado, la mayoría de estas técnicas de extracción no son específicas para un compuesto, sino más bien para un grupo de compuestos, lo que acarrea una pobre selectividad. Por ello, por primera vez, se desarrolló un método analítico verde utilizando sistemas eutécticos profundos naturales hidrofóbicos (HPB-NADES) en una simple microextracción líquido-líquido (LLME, por sus siglas en inglés) para extraer selectivamente MEL de tres cultivos de PGPR nativas de Mendoza. El HPB-NADES mentol:timol 1:1 mostró una excelente selectividad por MEL, evitando la extracción de concomitantes como el Trp y el ácido indol-3-acético (IAA), que están presentes en altas concentraciones en las muestras y que pueden provocar efecto matriz (EM%) elevado y hasta solapamiento de picos. Las cifras de mérito analítico obtenidas fueron: selectividad mediante la recuperación (R%) de IAA y Trp, obteniendo valores de 35,3- 44,3% y 2,16-8,9%, respectivamente. El EM fue de -2,9 a 0,64%, la R% de MEL fue de 97,9 a 100,3%, con un RSD inferior al 3% y un factor de enriquecimiento de 225. Por último, el LOD y LOQ para MEL fueron 23,4 y 71,4 ng L<sup>-1</sup>, con un intervalo lineal de 71,4- 50.000 ng L<sup>-1</sup> ( $F < 1,16$ ). La sostenibilidad de la metodología medidas con los softwares AGREE<sup>1</sup> y AGREEprep<sup>2</sup> mostró puntuaciones de 0,71 y 0,66, respectivamente, y un riesgo químico (medido con la herramienta ChlorTox<sup>3</sup>) correspondiente al uso de 0,812 g de cloroformo por cada muestra extraída y analizada. En conclusión, el estudio demostró el potencial de las metodologías analíticas verdes brindando un enfoque más sostenible y respetuoso con el medio ambiente para la preparación y análisis de muestras y obtención de extractos puros.

1. Pena-Pereira F, Wojnowski W, Tobiszewski M. *Anal Chem.* 2020;92(14):10076-10082. doi:10.1021/acs.analchem.0c01887
2. Wojnowski W, Tobiszewski M, Pena-Pereira F, Psillakis E. *TrAC - Trends Anal Chem.* 2022;149:116553. doi:10.1016/j.trac.2022.116553
3. Nowak PM, Wietecha-Posłuszny R, Płotka-Wasyłka J, Tobiszewski M. *Green Anal Chem.* 2023;5:100056. doi:10.1016/J.GREEAC.2023.100056

## Explorando nuevos horizontes: Sistemas Eutécticos Naturales Sólidos como innovación sin precedentes a los adsorbentes tradicionales

**Sabrina B. Mammana\***, Brenda V. Canizo, Ricardo Elia-Dazat, Federico J.V. Gómez, María F. Silva

Grupo de Química Analítica Verde, Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (GQAV-IBAM-CONICET) Chacras de Coria (5505), Mendoza, Argentina  
\*sabri.mammana@gmail.com.ar

Los Sistemas Eutécticos Profundos (DES) han sido explorados como alternativas líquidas a los líquidos iónicos. Los DES presentan ventajas tales como su fácil y rápida preparación, el bajo costo de sus materias primas, así como su menor toxicidad y mayor biodegradabilidad. Los DES se forman a partir de dos o más compuestos con grupos funcionales que aceptan y donan hidrógeno. Por otro lado, aquellos DES compuestos por precursores que provienen de los organismos vivos, se los postuló como DES naturales (NADES). Dado que los NADES son una alternativa líquida ecológica, se propone una alternativa sólida denominada Sistemas Eutécticos Naturales Sólidos (SENS). Los SENS tienen las mismas ventajas que los NADES y también pueden ser diseñados dependiendo de los requerimientos que se presentan. Por lo tanto, por primera vez, se preparó, caracterizó y aplicó los SENS como adsorbentes ecológicos en la técnica de dispersión matricial en fase sólida (MSPD, por sus siglas en inglés) para extraer compuestos fenólicos (CF) de muestras lechuga.

Para ello, primero se caracterizaron los SENS mediante la técnica de FTIR (espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier). Luego, se evaluó la solubilidad de los SENS en solventes tradicionales y NADES, y finalmente, la polaridad de los SENS disueltos en etanol y evaluados mediante técnicas solvatocrómicas. Los SENS se basaron en alcohol cetílico, timol, ácido cítrico, ácido acético, ácido láctico, mentol y xilitol. Luego, se evaluaron las variables de la metodología MSPD para extraer CF de lechugas: relación de adsorbente-lechuga, tipo de adsorbente y tipo y volumen de NADES para elución. Para determinar y evaluar las mejoras de los sorbentes frente a los reportados en literatura, se utilizó la métrica AGREEprep [1] y el riesgo químico mediante la herramienta ChlorTox [2]. Luego se aplicó las mismas métricas a trabajos publicados donde usaron sorbentes para extraer PF de vegetales de hoja verde (dado que hay muy poco reportado para lechuga). Los resultados mostraron que los SENS junto con los NADES fueron más verdes dando los siguientes resultados: 0,77 frente a 0,37 [3] y 0,67 [4]. Para riesgo químico, el uso de sistemas eutécticos, SENS y NADES, resultó en un valor de ChlorTox de 0,37  $g_{Clor}$  vs 3,16 [3] y 2,15 [4]. sin comprometer la performance analítica.

1. Wojnowski W, Tobiszewski M, Pena-Pereira F, Psillakis E (2022) AGREEprep - Analytical greenness metric for sample preparation. *TrAC - Trends Anal Chem* 149:116553.
2. Nowak PM, Wietecha-Postuszny R, Plotka-Wasyłka J, Tobiszewski M (2023) How to evaluate methods used in chemical laboratories in terms of the total chemical risk? – a ChlorTox Scale. *Green Anal Chem* 5:100056
3. Senes CER, Rodrigues CA, Nicácio AE, Boeing JS, Maldaner L, Visentainer JV (2021) Determination of phenolic acids and flavonoids from *Myrciaria cauliflora* edible part employing vortex-assisted matrix solid-phase dispersion (VA-MSPD) and UHPLC-MS/MS. *J Food Compos Anal* 95:1-8.
4. Ivanović M, Krajnc P, Mlinarič A, Razboršek MI (2022) Natural Deep Eutectic Solvent-Based Matrix Solid Phase Dispersion (MSPD) Extraction for Determination of Bioactive Compounds from Sandy Everlasting (*Helichrysum arenarium* L.): A Case of Stability Study. *Plants* 11:3468.

## Caracterización de cáscara de pomelo y carbones derivados: potenciales fases sorbentes en técnicas de microextracción en fase sólida

**Alejandra Molina\*, Daniel Arismendi, Inés Ahumada, Pablo Richter**

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Independencia, Santiago, Chile

\* e-mail: alejandra.molina.b@ug.uchile.cl

La química analítica verde busca, por medio de la definición de 12 principios, establecer parámetros que permitan desarrollar metodologías analíticas amigables con el medio ambiente<sup>1</sup>. Si bien la miniaturización es un gran avance en este tema, el uso de fases sorbentes de origen natural significa disminuir aún más el impacto de estas técnicas<sup>2</sup>.

La cáscara de pomelo es un subproducto de agricultura compuesto por biopolímeros como celulosa, hemicelulosa y lignina que, debido a sus grupos funcionales, permitirían la adsorción de moléculas con distintas características, lo que las convierte en materiales de alto interés en técnicas de microextracción. Una forma de potenciar aún más sus características como adsorbente es aumentar el área superficial del material por medio de carbonización, por lo que en este trabajo se estudió la modificación del material por medio de carbonización produciendo biochar y carbón activado<sup>3</sup>.

Con el fin de verificar estas diferencias, los materiales se caracterizaron por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), isotermas de adsorción de nitrógeno 77K (BET), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), para posteriormente aplicarlas para la extracción de contaminantes emergentes en matriz acuosa por medio de la técnica extracción por sorción en disco rotatorio (RDSE).

Los resultados demuestran diferencias considerables entre el material natural, el carbón y el carbón activado, siendo este último el material con mayor porosidad según en análisis BET. Al comparar las extracciones de los contaminantes emergentes bisfenol A (BPA) y triclosán (TCS) utilizando la técnica RDSE con los tres materiales se observó mayor eficiencia de extracción al utilizar carbón activado. Finalmente, con el fin de describir la adsorción de contaminantes emergentes, se estudiaron las isotermas de adsorción con carbón activado para BPA y TCS.

<sup>1</sup> Armenta, S.; Esteve-Turrillas, F. A.; Garrigues, S.; Guardia, M. de la. Green Analytical Chemistry. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Elsevier, 2017; Vol. 76, pp 1-25. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2017.01.003>.

<sup>2</sup> Mafra, G.; García-Valverde, M. T.; Millán-Santiago, J.; Carasek, E.; Lucena, R.; Cárdenas, S. Returning to Nature for the Design of Sorptive Phases in Solid -Phase Microextraction. *Separations* **2019**, *7* (1), 2. <https://doi.org/10.3390/separations7010002>.

<sup>3</sup> Gao, Y.; Yue, Q.; Gao, B.; Li, A. Insight into Activated Carbon from Different Kinds of Chemical Activating Agents: A Review. *Science of The Total Environment* **2020**, *746*, 141094. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141094>.

## Desarrollo y validación de una nueva metodología de extracción de glicina betaína a partir de tejidos vegetales

**Flavia Melina Nabac Olivera<sup>a\*</sup>, Mónica A. Nazareno<sup>a,b</sup>, Lucrecia L. Chaillou<sup>a</sup>,  
Melisa E. Yonny<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Universidad Nacional de Santiago del Estero. FyA-ICQ. Santiago del Estero, Argentina. CP 4200

<sup>b</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Santiago del Estero. Argentina.

\* e-mail: nabacmelina@gmail.com

Las plantas, ante un factor estresante ambiental, activan diversos mecanismos de respuesta para restablecer su homeostasis en un proceso conocido como aclimatación. Para comprender y en consecuencia manipular los eventos de transducción de señales que ocurren durante este proceso, se requiere la identificación y la cuantificación de compuestos clave y la determinación de sus funciones dentro de las rutas metabólicas de regulación de la respuesta al estrés.<sup>1</sup> La glicina betaína (GB) es un compuesto de amonio cuaternario que se acumula, como metabolito primario, en una gran variedad de especies vegetales en respuesta a diferentes tipos de estrés. La determinación de los niveles de GB constituye un índice de aclimatación de la planta a la condición estresante a la que fue expuesta.<sup>2</sup> El objetivo de este trabajo fue desarrollar y validar una nueva metodología para la extracción de GB de tejidos vegetales utilizando la técnica de microextracción líquido-líquido dispersiva basada en la solidificación de una gota orgánica flotante (DLLME-SFO), para su cuantificación posterior. El mencionado procedimiento extractivo cumple con los principios de la química analítica verde cada vez más demandados por la comunidad científica internacional.<sup>3</sup> Se realizaron ensayos para optimizar los parámetros de la DLLME-SFO: elección del solvente dispersante (metanol, acetona), elección del solvente de extracción (octanol, dodecanol), y los efectos del pH y de la fuerza iónica. Se evaluaron diferentes cantidades de muestra vegetal buscando minimizarla sin perder representatividad y diferentes volúmenes de solvente de extracción para maximizar el factor de preconcentración de GB. La separación, detección y cuantificación de dichos metabolitos presentes en el extracto obtenido, se realizó por HPLC-DAD. Se trabajó con una columna C<sub>18</sub> (SPHERISORB- HPLC S5 Amino) termostata a 50°C y elución isocrática con fase móvil acetonitrilo: agua: 80:20 v/v a un flujo de 1,25 mL.min<sup>-1</sup>. La GB eluye a 8,8 min en 20 min de tiempo total de análisis cromatográfico. La metodología de extracción, basada en DLLME- HPLC-DAD, fue validada determinando las cifras de mérito correspondientes. La respuesta del detector fue lineal en un rango de tres órdenes de magnitud, específicamente en el intervalo 0,1-100 μmol.mL<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>=0,9983). La sensibilidad fue determinada a partir de los límites de detección y de cuantificación, que se establecieron en: 0,007 y 0,01 μmol.mL<sup>-1</sup>, respectivamente. La precisión fue evaluada considerando los valores RSD, que se establecieron entre 4,7 y 9,5%; y la recuperación de GB a partir de una matriz vegetal, varió entre 72-100% con tres niveles de adición. La nueva metodología de extracción de GB desarrollada, optimizada y validada en este trabajo; resultó ser sensible, selectiva, reproducible y aplicable para la cuantificación de este metabolito en muestras vegetales, y compatible con las estrategias analíticas verdes.

<sup>1</sup>Salam, U, Ullah, S, Tang, ZH, Elateeq, AA, Khan, Y, Khan, J, Ali, S, Life, 13 (2023) 706.

<sup>2</sup>Singh, D, Singh, CK, Singh, D, Sarkar, SK, Prasad, SK, Sharma, NL, Singh, I, Scientific Reports, 12 (2022) 8005.

<sup>3</sup>Locatelli, M, Kabir, A, Perrucci, M, Ulusoy, S, Ulusoy, HI, Ali, I, Advances in Sample Preparation, 6 (2023) 100068.

## Desarrollo de un método de extracción de metales en sedimentos empleando nuevos sistemas eutécticos naturales

**N.A. Nario<sup>a</sup>, A.S. Lorenzetti<sup>a</sup>, C. Samuelsen Lucea<sup>a</sup>, N.A. Gomez<sup>a</sup>, M. Grünhut<sup>a</sup>, F. Cora Jofré<sup>b</sup>, M. Savio<sup>b</sup>, S.M. Azcarate<sup>b</sup>, J.M. Camiña<sup>b</sup>, M.F. Silva<sup>c</sup>, F.J.V. Gomez<sup>c</sup>, C.E. Domini<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000.

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (CONICET-UNLPam), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300.

<sup>c</sup> Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM-CONICET) Facultad de Ciencias Agrarias Universidad Nacional de Cuyo, Chacras Coría, Mendoza, Argentina, 5500.

\* e-mail: nicoanario@gmail.com

El estudio ambiental de metales pesados en suelos y sedimentos es de suma importancia, siendo el European Community Bureau of Reference (BCR) uno de los métodos de extracción más utilizados<sup>1</sup>. Este método permite la cuantificación de metales disponibles y movilizables mediante un esquema de extracción secuencial de 3 pasos, compuesto por 3 fracciones no residuales (intercambiable, reducible y oxidable) y una residual (metales ligados a la matriz mineral). Sin embargo, este método es laborioso, requiere mucho tiempo (51 h) y utiliza disolventes tóxicos.

En los últimos años, los Solventes Eutécticos Profundos Naturales (NADES) se han convertido en los disolventes verdes más prometedores en cuanto a su sostenibilidad, eficiencia de extracción y bajo costo<sup>2</sup>. Una de sus características más atractivas y prometedoras es la capacidad de adaptar sus propiedades fisicoquímicas según la proporción y naturaleza de sus componentes<sup>2</sup>.

Mediante el presente estudio se pretende evaluar la capacidad de extracción de metales de varios NADES con diferentes propiedades fisicoquímicas (acidez, viscosidad), con el objetivo de desarrollar un nuevo método de extracción más ecológico, rápido, y que permita extraer las 3 fracciones no residuales presentes en sedimentos.

En los experimentos se emplearon solventes eutécticos preparados mediante el método de calentamiento y agitación (Tabla 1) y la cuantificación de los metales extraídos se realizó mediante espectrometría de emisión atómica (MIP-OES). Como puede observarse en la Tabla 2, LGH es el sistema eutéctico más prometedor ya que las fracciones intercambiables y reducibles fueron extraídas con éxito para la mayoría de los metales. Sin embargo, sólo para Cd y Pb se alcanzó la fracción oxidable.

NADES	Composición	Acidez
LGH	ácido láctico:glucosa:agua	1,0
ChCl-Gly	cloruro de colina:glicerol	7,0
Xyl-Sor	xilitol:sorbitol	7,0
UGH	urea:glicerol:agua	9,0
Arg-Gly	arginina:glicerol	11,5

Tabla 1. Sistemas eutécticos utilizados en los experimentos.

Metal	Obtenido	BCR		
		F1	F1+F2	F1+F2+F3
Cd	11,69	7,30	11,07	11,34
Cr	128,70	2,26	47,96	190,96
Cu	173,38	49,30	173,30	228,30
Ni	40,98	15,40	42,00	57,30
Pb	137,71	3,18	129,18	138,48
Zn	223,68	205,00	319,00	365,00

Tabla 2. Concentraciones de metales pesados en mg kg<sup>-1</sup> en sedimento CRM-BCR 701 empleando LGH como extractante y MIP-OES. F1: fracción intercambiable; F2: fracción reducible; F3: fracción oxidable.

<sup>1</sup>Rao, C. R. M., Sahuquillo, A., & Lopez Sanchez, J. F. (2008). A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 189(1), 291-333.

<sup>2</sup>Lorenzetti, A. S., Fiego, M. J. L., Silva, M. F., Domini, C., & Gomez, F. J. (2022). Water behavior study for tailoring fructose- citric acid based natural deep eutectic solvent properties towards antibiotics solubilization. *Journal of Molecular Liquids*, 363, 119917.



## Aplicación del diseño central compuesto para la optimización de la digestión de muestras de arroz para análisis por MP-AES

**Navarro Carlos A<sup>a</sup>, Bogado María L<sup>a</sup>, Hidalgo Melisa J<sup>a\*</sup>, Domini Claudia E<sup>b</sup>, Pellerano Roberto G<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA), FaCENA-UNNE, Capital, Corrientes, Argentina, 3400.

<sup>b</sup>Instituto de Química del Sur (INQUISUR), UNS, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000

\* e-mail: melujaz1806@gmail.com

El arroz constituye una de las bases económicas más importantes en el Litoral argentino, centrándose en las provincias de Corrientes, Entre Ríos, Santa Fe, Formosa y Chaco. Este cereal aporta una gran cantidad de nutrientes beneficiosos para los consumidores, entre ellos algunos oligoelementos concretos, como el Co, Cu, Mn y Mo. Estos elementos son necesarios para el organismo humano y desempeñan un papel relevante en el metabolismo. Debido a la creciente demanda de este cereal y a la importancia desde el punto de vista nutricional de conocer la composición de ciertos elementos de interés alimenticio, el presente trabajo tiene como finalidad la optimización de un procedimiento de preparación de muestras de arroz para la determinación de constituyentes inorgánicos, más precisamente (Co, Cu, Mn, y Mo) por espectrometría de emisión atómica de plasma de microondas (MP-AES). Para ello se utilizó herramientas del diseño experimental, inicialmente en el screening de factores un diseño factorial completo a dos niveles con tres repeticiones del punto central<sup>1</sup> trabajando con muestras de arroz blanco comercial tipo grano largo fino de la provincia de Corrientes. Los factores estudiados fueron: volumen de ácido nítrico (65%) en los niveles 2-6 ml, volumen de peróxido de hidrógeno (30%) en los niveles 1-5 ml y tiempo de digestión en los niveles 120-180 min. Las concentraciones de los elementos Co, Cu, Mn y Mo fueron utilizadas como las variables respuesta del diseño. El análisis de los resultados se realizó a través del análisis de la varianza (ANOVA) utilizando el programa Design Expert en su versión 11.0.0. Por medio de este análisis se pudo establecer que los factores de volumen de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno resultaron significativos, mientras que el factor tiempo de digestión resultó no significativo. Posteriormente se utilizó el diseño central compuesto junto con la función de Deseabilidad a fin de poder optimizar los volúmenes de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno para lograr obtener el máximo de las concentraciones de los elementos antes mencionados. El resultado de la función de deseabilidad obtenido fue de 0,85 con una combinación óptima para 6 ml de ácido nítrico y 1 ml de peróxido de hidrógeno. Adicionalmente, se llevaron a cabo ensayos de recuperación. Finalmente, a través del diseño experimental combinado con la función de Deseabilidad fue posible la optimización de las condiciones de la digestión de muestras de arroz para la posterior cuantificación de los elementos de Co, Cu, Mn, y Mo por MP-AES.

<sup>1</sup> Montgomery, D. C. (2004). Diseño y análisis de experimentos. 2da. Ed. México DF Limusa Wiley.

## Síntesis de un polímero de impresión molecular para la extracción selectiva de 2,4-diaminotolueno proveniente de envases de alimento

**D. Navarro<sup>a</sup>, N. González<sup>a\*</sup>, C. C. Acebal<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> INQUISUR (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000

\* e-mail: gonzalez.natalia@uns.edu.ar

Los envases multicapa para alimentos están formados por varias capas ultrafinas de materiales plásticos y no plásticos, unidas mediante el uso de adhesivos<sup>1</sup>. La cura o la mezcla de materiales inadecuada en la elaboración de estos envases puede provocar la migración de ciertos compuestos a los alimentos<sup>1</sup>. El 2,4-diaminotolueno (2,4-DAT) es la principal amina aromática primaria que se puede formar a partir de los adhesivos y tiene propiedades cancerígenas<sup>3</sup>.

En este trabajo se propone la síntesis, caracterización y evaluación de un polímero de impresión molecular (MIP) como adsorbente para la extracción selectiva de 2,4-DAT en simulantes alimenticios. Para la síntesis, se siguió un método sol-gel, empleando feniltrimetoxisilano (PMTS) como monómero, 2,4-DAT como molécula modelo y tetraetoxisilano (TEOS) como reticulante<sup>2</sup>.

Se compararon dos posibles métodos de síntesis. El MIP1 se sintetizó colocando en un tubo de ensayo autoclavable con tapa, 1,0 mL de una solución al 20% de NH<sub>3</sub>, luego se añadió 2,4-DAT (15,2 mg) y se sonico durante 6 min. Posteriormente se añadió PMTS (96 µL) y TEOS (550 µL). La mezcla final se mantuvo a 40 °C por 24 h en baño de glicerina, y luego a 120 °C por 18 h. El MIP2 se sintetizó agregando en un tubo 1,0 mL de una solución al 20% de NH<sub>3</sub>, 2,4-DAT (16,2 mg) y PMTS (96 µL), se agitó en una placa magnética durante 90 min. Transcurrido ese tiempo, se agregó el TEOS (550 µL) y se agitó por 90 min más. Luego, se culminó la síntesis en estufa de igual manera que con el MIP1. Para demostrar la selectividad de los MIPs se sintetizaron, de igual modo, polímeros no impresos (NIP1 y NIP2) realizando el mismo procedimiento en ausencia de 2,4-DAT. Para remover la molécula modelo, se realizó el lavado de los MIPs<sup>2</sup>. Tanto los MIPs como los NIPs se caracterizaron por FTIR.

Luego, los MIPs y NIPs se empacaron en minicolumnas (20x2mm) y se acoplaron a un sistema automático para realizar el procedimiento de extracción. Para ello, se acondicionó la columna con 5,0 mL de una solución de MeOH/ácido acético (95/5, v/v). Al finalizar, se equilibró con 2,0 mL de agua y luego se pasó a través de la misma las soluciones estándar. Al finalizar, se realizó el lavado con 1,0 mL de MeOH/agua (40:60) y a continuación, la elución con 2,0 mL de MeOH. La determinación se llevó a cabo por absorción molecular UV-Vis a 294nm.

Como conclusión, se sintetizaron con éxito, mediante un método sol-gel, MIPs para la extracción de 2,4-DAT. Los MIPs sintetizados mostraron buena capacidad de adsorción y alta selectividad para la extracción del analito. Sin embargo, los mejores resultados se obtuvieron empleando el MIP2 como adsorbente.

<sup>1</sup>Ghaani M, Farris S, Reference Module in Food Science, Migration of Primary Aromatic Amines from Food Packaging, 2018.

<sup>2</sup>Lordel S, Champuis-Hugon F, Eudes V, Pichon V, Journal of Chromatography, 1217 (2010) 6674-6680

<sup>3</sup>Ghaani M, Farris S, Food Science, (2018) 1-8.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur (PGI 24/Q119) y a CONICET.

## Comparación de adsorbentes compuestos por alginato y materiales carbonosos para la extracción del herbicida Acido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D)

**Orduz Angie E.<sup>aa</sup>, Zanini Graciela<sup>a</sup>, Acebal Carolina<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Instituto Nacional de Química del Sur (INQUISUR), Universidad Nacional del Sur, CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina (2) Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina.

\* e-mail: angie.orduz@uns.edu.ar

La contaminación de diferentes matrices acuosas con ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) es frecuente y los métodos para la extracción de este pesticida han sido de gran interés en los últimos años<sup>1</sup>. Dentro de las técnicas de extracción, se destaca la extracción en fase sólida (SPE), especialmente debido a su simple implementación y posible automatización y miniaturización, lo que contribuye al desarrollo de métodos más respetuosos con el ambiente. En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de posibles adsorbentes compuestos por carbón activado (CA), obtenido a partir de la cáscara de maní, y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTC), encapsulados en perlas de alginato (ALG). Ambos materiales compuestos fueron caracterizados y evaluados para la extracción y pre-concentración de 2,4-D, utilizando un sistema automatizado.

La encapsulación tanto del CA como de los MWNTC se realizó preparando una solución de ALG al 1% p/v en NaCl 0,01 mM y adicionando el sólido de interés en agitación constante. Luego, esta mezcla se dejó caer gota a gota sobre una solución de CaCl<sub>2</sub> 0,1 M formando esferas de 0,14 +/- 0,01 cm de diámetro en húmedo a las que se denominaron perlas. Estas perlas, ya sea encapsulando CA (ALG-CA) o MWNTC (ALG-MWNTC), se secaron y se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), fotografía digital y por FTIR. Las perlas fueron evaluadas en sistemas en "batch" mediante cinéticas de adsorción/desorción e isotermas de adsorción. Se observó una cinética más rápida para las perlas de ALG-MWNTC. Sin embargo, el máximo de adsorción del 2,4-D en el equilibrio fue mayor para las perlas de ALG-CA.

Teniendo en cuenta las condiciones óptimas de adsorción/desorción del sistema en batch, se diseñó un sistema automatizado simple para llevar a cabo la extracción y preconcentración de 2,4-D mediante SPE. Se empacaron los materiales en dos minicolumnas (3,0 cm x 0,5 cm), una utilizando 0,467 g de ALG-MWNTC y la otra 0,236 g de ALG-CA y se acoplaron al sistema en flujo. Se optimizaron las condiciones experimentales de la extracción tales como volumen y tipo de eluyente (2,0 mL; metanol) y caudal de adsorción (0,80 mL min<sup>-1</sup>) y elución del 2,4-D (0,43 mL min<sup>-1</sup>). La cuantificación del 2,4-D se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en columna de fase reversa (C18, 150 mm x 4,6 mm, 5 µm), de forma isocrática, utilizando una mezcla de acetonitrilo/agua (60:40) como fase móvil a un caudal de 0,4 mL min<sup>-1</sup>.

Las pruebas realizadas con las columnas y el sistema en batch demostraron que los materiales carbonosos encapsulados en ALG tienen la capacidad de extraer el 2,4-D, y que el método de encapsulamiento facilita el uso del material, solucionando problemas de sobrepresiones y aglomeraciones en la columna.

<sup>1</sup>Song, W., Wan, Y., Jiang, Y., Liu, Z., & Wang, Q. *Chemosphere*, (2021).267.

## Determinación rápida del perfil de alcaloides por UPLC-ESI-MS/MS a partir de extractos hidroalcohólicos de hojas de Amarilidáceas

**Javier E. Ortiz<sup>a,b\*</sup>, Jaume Bastida<sup>c</sup>, Gabriela E. Feresin<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>Instituto de Biotecnología, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, Av. Libertador General San Martín 1109 O, San Juan, Argentina, 5400.

<sup>b</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, CABA, Argentina, C1425FQB.

<sup>c</sup> Facultat de Farmàcia i Ciències de l'Alimentació, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain, 08028.

\* e-mail: jortiz@unsj.edu.ar

Las especies de la subfamilia Amaryllidoideae (Amaryllidaceae) está compuesta por 800 especies y se caracterizan por producir de manera exclusiva una serie de alcaloides bioactivos del tipo isoquinolínicos. Actualmente se han reportado más de 600 alcaloides de Amarilidáceas<sup>1</sup>. Considerando la gran cantidad de estas especies en Argentina y Sudamérica aún no estudiadas desde el punto de vista químico, es importante establecer métodos analíticos que permitan realizar el screening de alcaloides de una manera eficiente, precisa y ecológica. El análisis por UPLC-MS/MS utilizando bibliotecas de espectros ha demostrado ser una herramienta útil aplicado al estudio de alcaloides de las Amarilidáceas presentando notables ventajas respecto a GC-MS<sup>2,3</sup>. El objetivo de este trabajo es la determinación rápida del perfil de alcaloides por UPLC-ESI-MS/MS a través de un método extractivo rápido en medio hidroalcohólico ácido utilizando las hojas de 3 Amarilidáceas con el fin de hacer más eficiente el proceso de screening de alcaloides. 10g de hojas frescas y molidas de *Hippeastrum escoipense*, *H. reticulatum* y *H. argentinum* se colocan en frascos con 25mL de Ac.fórmico 1%:MeOH, 9:1. Los frascos se sonicaron por 1 hora a 35°C, se filtraron los extractos por papel de filtro y 1mL de cada extracto se pasó a través de cartuchos Welchome C18 de 3mL y luego por filtro de Nylon 0,22µm para su inyección. Extractos enriquecidos en alcaloides de estas especies fueron también analizados. Se usó un equipo UPLC Waters Acquity H-class Xevo TQ-S micro ESI – QQQ con columna Acquity BEH C18, 1.7 µm, 2.1 mm x 100 mm. Fase móvil compuesta por Ac.Fórmico 0,1%(A), ACN(B) y MeOH(C) en gradiente (%): 95:5(A:B) 0-5min; 85:15(A:B) 5-10min; 80:10:10(A:B:C) 10-17min; 95:5(A:B)17- 20min, flujo de 0.2mL/min y se inyectó 15µL en cada corrida. Los alcaloides fueron identificados a través de ChromaLynx XS utilizando una biblioteca previamente construida a partir de 40 patrones de alcaloides de Amarilidáceas. Los cromatogramas obtenidos resultan similares a los obtenidos de los extractos enriquecidos en alcaloides de las mismas especies, mostrando en ambos casos los alcaloides mayoritarios. Los picos nuevos observados y no presentes en los extractos enriquecidos pertenecerían en su mayoría a compuestos no alcaloídicos aunque se advierten 3 compuestos que serían de naturaleza alcaloidal. Los alcaloides licorina, montanina, haemantamina y galantamina fueron identificados en los extractos hidroalcohólicos obtenidos por esta nueva técnica. En base al análisis de los patrones de fragmentación de los compuestos, se identificaron tentativamente alcaloides del tipo-montanina y homolycorina. Esta técnica representa una herramienta rápida y efectiva para el screening de alcaloides de Amarilidáceas como fuente de productos naturales bioactivos.

<sup>1</sup>Berkov S, Osorio E, Viladomat F, Bastida J, (2020), En *The alkaloids*, 83.

<sup>2</sup>Ortiz JE, Bastida J, Feresin GE Congreso, IV CAEM, *Libro en prensa* (2023), San Luis, Argentina.

<sup>3</sup>Ortiz JE, Bastida J, Tapia A, Feresin GE, Congreso, XXIII SINAQO, PNB-63, (2021), Córdoba, Argentina.

Agradecimientos: PICT2020-03883 ANPCYT. CICITCA UNSJ. PIP 11220210100902CO CONICET. Ortiz JE a CONICET por Beca Posdoctoral Temas estratégicos.

## Desarrollo de nuevos dispositivos para $\mu$ -SPE a base de monolitos@MOFs

**Peirano, S. R.<sup>a</sup>; Prince, D. L.<sup>a</sup>; Echevarría, R. N.<sup>a</sup>; Reta, M.<sup>a</sup>; Keunchkarian, S.<sup>a\*</sup>**

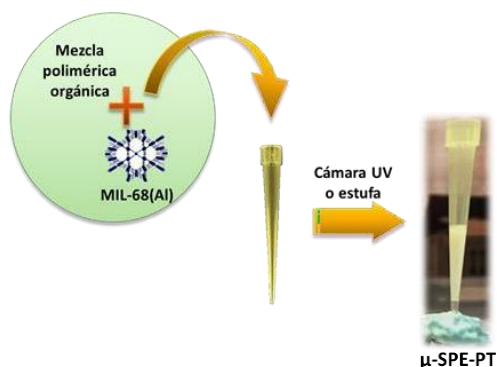
<sup>a</sup>Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA), UNLP, La Plata, Buenos Aires, Argentina, 1900

\* e-mail:

sonja@quimica.unlp.edu.ar

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)<sup>2</sup>, los antiinflamatorios no esteroideos (AINEs)<sup>1</sup> y esteroides<sup>3</sup>, constituyen un conjunto de sustancias químicas que revisten particular interés farmacológico, toxicológico y/o ambiental. Debido a su persistencia y potenciales efectos adversos en la salud humana y la biota acuática, resulta de importancia el desarrollo de métodos analíticos para su aislamiento, pre-concentración y cuantificación en diferentes matrices (fluidos biológicos, suelo, agua, etc). En este sentido, la *microextracción en fase sólida* en formato *tips* de *micropipeta* ( $\mu$ -SPE-PT) reúne ventajas respecto del tradicional cartucho, tales como: i) reducción en los volúmenes de muestra, solventes empleados y residuos generados; ii) empleo de una menor cantidad de sorbente; iii) mayor simplicidad instrumental y operativa; iv) bajo costo de preparación<sup>4</sup>. El empleo de nuevos rellenos porosos híbridos: **monolitos orgánicos** con la incorporación de redes metal-orgánicas (**MOFs = "metal organic frameworks"**) como sorbentes, permite simplificar los procesos de preparación al no requerir de fritas de retención ni de empaquetamiento. Además, estos compósitos monolito@MOFs, exhiben una buena permeabilidad, pueden fabricarse de acuerdo al analito a pre-concentrar, permitiendo una gran versatilidad en la funcionalidad química (tanto del monolito como del MOF) e incrementando de este modo las prestaciones y eficiencia.

En el presente trabajo, se propone el desarrollo de estos nuevos materiales como sorbentes en formato "tips de micropipeta", orientados a la pre-concentración de diversas familias químicas de analitos. Para ello, se seleccionaron derivados de metacrilatos como mezcla polimérica para la fabricación del monolito y MIL-68(Al) y MIL-68(Al)-OH como MOFs embebidos, a fin de evaluar la afinidad química hacia los PAHs y AINEs. Se ensayaron y evaluaron varias mezclas poliméricas, vías de síntesis (térmica y/o por radiación UV), tiempos de polimerización y concentraciones de MOF en la mezcla polimérica. Se evaluó la resistencia mecánica y permeabilidad mediante la utilización de micropipetas de 200  $\mu$ L; y la morfología y adhesión a la pared del tip mediante SEM. La capacidad de extracción selectiva y de pre-concentración de los dispositivos se evaluó mediante HPLC-DAD/FLD a partir del análisis de los eluatos obtenidos y muestras tratadas.



<sup>1</sup> Rastogi A., Tiwari M. K., Ghangrekar M. M., J. Environ. Manage., (2021). Volume 300. <sup>2</sup> I.J. Keyte, R. M. Harrison, G. Lammel, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 9333-9391.

<sup>3</sup> Bilal M, Barceló D, Iqbal HM Sci Tot Environ (2021), 800:149635.

<sup>4</sup> A. Sorribes-Soriano, A. Valencia, F.A. Esteve-Turrillas, S. Armenta, J.M. Herrero-Martínez. Talanta (2019), vol. 205, 120158.

## Extracción en fase sólida de Ocratoxina A en infusiones utilizando una espuma de poliuretano flexible

María del Valle Ponce<sup>a\*</sup>, Soledad Cerutti<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Química de San Luis (UNSL-CONICET), Laboratorio de Espectrometría de Masas, Bloque III, Ejército de los Andes 950, San Luis, San Luis, Argentina, 5700  
\* e-mail: mariadelvaleponce@gmail.com

El té es una de las bebidas más consumidas después del agua debido al efecto positivo que representa para la salud humana como fuente principal de nutrientes y por sus propiedades antioxidantes, cardioprotectoras, antiinflamatorias y anticancerígenas. Sin embargo, una taza de té puede contener contaminantes como pesticidas, metales pesados, contaminantes ambientales, micotoxinas, entre otros compuestos tóxicos<sup>1</sup>.

Dentro de las toxinas comúnmente encontradas en hierbas secas como el té y las infusiones de hierbas, se encuentra la ocratoxina A (OTA). La OTA es un metabolito secundario, altamente tóxico producido por algunas especies de *Penicillium sp.* y *Aspergillus sp.* Esta micotoxina está clasificada por la Agencia Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer dentro del grupo 2B, como potencial carcinógeno humano, motivo por el que ha sido monitoreada y regulada en bebidas de gran consumo por más de dos décadas<sup>2</sup>. Sin embargo, su regulación en hierbas secas ha iniciado en 2023, con un nivel máximo permitido de 10 µg kg<sup>-1</sup>, de acuerdo con el Reglamento de la Comisión de la Unión Europea. La popularidad de estas bebidas aumenta el riesgo de los consumidores a una exposición crónica peligrosa de bajas dosis de OTA. En consecuencia, el desarrollo de métodos analíticos que permitan la determinación confiable de esta toxina en bebidas, a niveles acordes a la normativa vigente, representa un campo de estudio necesario y en crecimiento<sup>3</sup>.

A su vez, las nuevas tendencias en Química Analítica Verde exigen protocolos más respetuosos con el medio ambiente y, como consecuencia, se han desarrollado nuevas técnicas de preparación de muestras que mejoran el rendimiento metodológico, mientras reducen el impacto ambiental<sup>4</sup>. En este sentido, se llevó a cabo el desarrollo de una nueva metodología de extracción en fase sólida (SPE), rápida, de bajo costo y ecológica para determinar cuantitativamente OTA en muestras de té e infusiones de hierbas comerciales, basada en la utilización de una espuma de poliuretano flexible. Se evaluó el efecto matriz, porcentajes de recuperación y límites de detección y cuantificación, utilizando cromatografía líquida de ultra elevada eficiencia acoplada a espectrometría de masa en tándem.

Los resultados obtenidos permitieron obtener una recuperación satisfactoria de esta toxina en té y diversas infusiones de hierbas, con parámetros de rendimiento adecuados como linealidad, sensibilidad, recuperación, precisión y bajo efecto matriz. El impacto ambiental de la metodología propuesta se evaluó de acuerdo con las métricas reportadas para este tipo de muestra, obteniendo índices verdes aceptables. En comparación con la mayoría de los métodos comerciales y reportados de SPE, la preparación simple, el bajo costo, y la determinación confiable de OTA compatible con la legislación, hacen de esta metodología una herramienta atractiva para el seguimiento y control de esta peligrosa toxina en infusiones de consumo masivo.

<sup>1</sup>Gholizadeh S, Mirzaei H, Khandaghi J, Afshar Mogaddam MR, Javadi A, Journal of Food Composition and Analysis, 114 (2022)104831.

<sup>2</sup>El-Sayed RA, Jebur AB, Kang W, El-Demerdash FM, Journal of Future Foods, 2 (2022) 91-102. <sup>3</sup>González-Gómez L, Pereira JAM, Morante-Zarero S, Câmara JS, Sierra I, Food Chemistry, 394 (2022) 133512.

<sup>4</sup>Manousi, N, Kabir A, Furton KG, Zachariadis GA, Rosenberg E, Microchemical Journal, 179 (2022) 107524.

## Determinación de ibuprofeno y sus metabolitos en muestras acuosas utilizando carbón activado de semilla de palta como fase sorbente en RDSE

**Valentina Rojas-Candia<sup>a\*</sup>, Alejandra Molina<sup>a</sup>, Daniel Arismendi<sup>a</sup>, Pablo Richter<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Universidad de Chile, Independencia, Santiago, Chile.

\* e-mail: valentina.rojas.c@ug.uchile.cl

En Chile se generan alrededor de 7.9 millones de toneladas de basura donde el 58% equivale a residuos orgánicos.<sup>1</sup> Entre los desperdicios domésticos se encuentran las cáscaras de frutas, semillas, bolsas de té, residuos de café, entre otras, las cuales son una fuente rica en carbono. La mayoría de ellos se encuentran compuestos por una diversidad de polímeros naturales como celulosa, hemicelulosa y lignina que contienen varios grupos funcionales que le dan la capacidad de interactuar con diferentes moléculas y, por tanto, pueden ser aplicados como fases sorbentes.

El ibuprofeno es uno de los antiinflamatorios no esteroideos más utilizados por la población debido a sus propiedades analgésicas, antiinflamatorias y antipiréticas. Una fracción del compuesto, y también sus metabolitos, son excretados en la orina, siendo eliminados en las aguas residuales. Se ha informado que están presentes en aguas de ríos alcanzando concentraciones muy bajas ( $\text{ngL}^{-1}$  y  $\mu\text{gL}^{-1}$ ). En este contexto, se requiere contar con métodos analíticos de alta sensibilidad y selectividad para cuantificarlos, que incluyan una etapa previa de preconcentración.<sup>2,3</sup>

En este estudio se implementó el uso de una tecnología de microextracción basada en la extracción por sorción en disco rotatorio (RDSE), empleando carbón activado de semilla de palta (CASP) como fase, para la extracción de ibuprofeno y sus metabolitos (1-hidroxiibuprofeno, 2-hidroxiibuprofeno y carboxiibuprofeno) a partir de muestras acuosas y su posterior determinación por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Las condiciones óptimas de la síntesis del CASP fueron  $600^\circ\text{C}$  y  $\text{ZnCl}_2$  como activante en una relación masa de 1.2:1 (activante:materia prima). En cuanto al procedimiento RDSE, se obtuvo un pH óptimo de 4, un volumen de muestra de 25 mL y un tiempo de extracción de 90 min. Las recuperaciones relativas para el ibuprofeno y sus metabolitos estuvieron entre 37-109 % y se obtuvieron %RSD desde 4-10 %. Se aplicó el método propuesto para el análisis de afluentes y efluentes de una planta de tratamiento de aguas residuales de Santiago de Chile. La concentración encontrada estuvo entre 0,17-5,57  $\mu\text{gL}^{-1}$  en afluentes y en efluentes entre 0,59-4,34  $\mu\text{gL}^{-1}$  para ibuprofeno y sus metabolitos. La naturaleza porosa y la gran área superficial del CASP permitieron extraer los analitos de interés desde muestras de aguas.

<sup>1</sup> Ministerio del Medio Ambiente. Estrategia Nacional de Residuos Orgánicos-Chile 2040, 6-11 (2021). Santiago: Ministerio del Medio Ambiente.

<sup>2</sup> Adewuyi A. Water, 12,1551 (2020).

<sup>3</sup> Richter P, Arismendi D, Becerra-Herrera M. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 137, 116209 (2021).

### Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID)/ Programa de Becas/ MAGÍSTER BECAS CHILE/ 2021-2022 - 22210280 y FONDECYT/ Proyecto regular 1220225.

## Síntesis de partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ impregnadas y su aplicación en extracción dispersiva magnética en fase sólida de Cu, Ni y Zn

**Guillermo Roth<sup>a\*</sup>, Javier Silva<sup>a,b</sup>, Mariela Pistón<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Grupo de Análisis de Elementos Traza y Desarrollo de Estrategias Simples para Preparación de Muestras (GATPREM), Química Analítica, Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

<sup>b</sup> Programa de Posgrados de la Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

\* e-mail: groth@fq.edu.uy

La extracción dispersiva magnética en fase sólida (MDSPE) es una técnica separativa que involucra la asociación de analitos en una muestra líquida con un compuesto quelante ligado a un sólido magnético en forma de partículas. Al aplicarse un campo magnético externo se consigue separar físicamente la fase extractiva, la cual se procesa para recuperar los analitos y llevarlos a una forma adecuada para su cuantificación<sup>1</sup>. En el contexto de la Química Analítica, el interés en MDSPE radica en su rápida y fácil implementación<sup>2</sup>.

El trabajo expuesto comprende la síntesis de partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) impregnadas en 1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN), y su evaluación de desempeño como fase extractiva para iones  $\text{M}^{2+}$  en matriz acuosa, con  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$ .

La síntesis fue realizada mediante coprecipitación de  $\text{Fe}^{3+}$   $0,0850 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y  $\text{Fe}^{2+}$   $0,0425 \text{ mol L}^{-1}$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), por agregado de  $\text{NaOH}$   $3 \text{ mol L}^{-1}$  hasta pH 13. El precipitado luego de ser lavado con agua ultrapura hasta pH 7 fue calcinado en mufla a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h. Se realizó a continuación una impregnación asistida por ultrasonido por 25 min, empleando una disolución de PAN y dodecil sulfato de sodio<sup>3</sup>. El sólido obtenido se utilizó para extraer Ni, Cu y Zn por MDSPE en disoluciones patrón combinadas, con  $[\text{Ni}] = 2,5 \text{ mg L}^{-1}$  y  $[\text{Cu}] = [\text{Zn}] = 1,5 \text{ mg L}^{-1}$ , y empleando en cada extracción 0,4 g de partículas magnéticas. Se cuantificaron mediante FAAS los tres analitos en las fases acuosas remanentes, evaluándose las eficiencias de extracción por diferencia.

Para la optimización del método MDSPE se desarrolló un diseño experimental central compuesto fraccional, siendo las tres variables estudiadas volumen y pH de muestra, y tiempo de contacto de las partículas con la muestra. Las condiciones óptimas fueron 10 mL de muestra, pH 6 y 10 min de tiempo de contacto. En dichas condiciones se lograron extracciones cuantitativas de todos los analitos propuestos, evidenciado por un marcado descenso porcentual de la concentración de estos en la fase acuosa remanente de la extracción (Cu: 99,8 %, Ni: 100,0 %, Zn: 99,7 %). Dadas las elevadas eficiencias obtenidas, el sólido sintetizado resulta un excelente candidato para preconcentrar  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en matriz acuosa mediante MDSPE.

<sup>1</sup> Islas G, Ibarra IS, Hernandez P, Miranda JM, Cepeda A, (2017), Int. J. Anal. Chem., 8215271 (2017). <sup>2</sup> Luo YB, Yu QW, Yuan BF, Feng YQ, Talanta, 90 (2012) 123-131. <sup>3</sup> Meira LA, Almeida JS, et al., Microchemical Journal, 142 (2018) 144-151. Agradecimientos: PEDECIBA QUÍMICA



## Desarrollo de metodologías sostenibles para la obtención de bioextractos de quillo con propiedades antimicrobianas

Da Peña Julieta <sup>1a</sup>, Espino Magdalena <sup>a</sup>, María de los Ángeles Fernández <sup>a</sup>, Boiteux Joana <sup>a,b</sup>, María Fernanda Silva <sup>a,b,\*</sup>, Gabriela Lucero <sup>a,b</sup> y Pablo Pizzuolo <sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> IBAM-CONICET, Luján de Cuyo, Mendoza, Argentina, 5507

<sup>b</sup> FCA-UNCuyo, Luján de Cuyo, Mendoza, Argentina, 5507

\* e-mail: mfsilva@mendoza-conicet.gob.ar

El uso de biopesticidas como alternativa sostenible en el manejo de plagas y/o enfermedades de los cultivos, es hoy un campo en creciente evolución<sup>1</sup>. Dentro de los biopesticidas, se incluyen a los extractos de plantas, los cuales se caracterizan por la presencia de metabolitos secundarios tales como compuestos fenólicos, alcaloides, terpenos, entre otros. Es importante mencionar, que estos metabolitos han demostrado diversas actividades biológicas entre las que se destacan sus propiedades antimicrobianas hacia diversos microorganismos fitopatógenos. La extracción de compuestos bioactivos a partir de matrices vegetales ha sido ampliamente estudiada y se han desarrollado diversas metodologías analíticas para la obtención de extractos ricos en estos compuestos<sup>2</sup>. El objetivo del presente trabajo fue desarrollar diferentes procedimientos sostenibles para la extracción de compuestos bioactivos a partir de hojas y frutos de quillo (*Solanum elaeagnifolium*), para su uso posterior como bioplaguicida hacia una especie patógena del género *Phytophthora*.

La obtención de los bioextractos se llevó a cabo mediante una metodología convencional (decocción), y otra no convencional (ultrasonido). Como solvente de extracción se utilizó agua y un sistema eutéctico natural compuesto por ácido láctico, glucosa y agua (LGH). Luego, se desarrolló un método cromatográfico mediante HPLC-UV para la determinación de compuestos fenólicos presentes en los bioextractos. Asimismo, se evaluó la actividad antimicrobiana de los bioextractos sobre el crecimiento micelial de *P. palmivora* a diferentes concentraciones.

Al comparar las metodologías de extracción mediada por ultrasonido y decocción, la composición química de los bioextractos presentó diferencias significativas para los compuestos fenólicos estudiados. Del análisis de estos últimos surge la presencia mayoritaria en los extractos de los ácidos clorogénico y ferúlico. Cabe destacar que la metodología no convencional que empleó el solvente LGH resultó eficiente en la extracción de compuestos bioactivos, presentando actividad antimicrobiana hacia *P. palmivora*. Asimismo, la metodología de extracción mediada por ultrasonido presentó un mejor índice de sostenibilidad según las métricas de cálculo empleadas. El extracto de quillo presenta un buen potencial para ser empleado como bioplaguicida en el manejo del patógeno citado, siendo estos resultados base para estudios posteriores en invernáculo y a campo.

<sup>1</sup> Deguine, J. P., Aubertot, J. N., Bellon, S., Côte, F. X., Lauri, P. E. P. E., Lescourret, F., Lamichhane, J. R. *Advances in Agronomy, Agroecological crop protection for sustainable agriculture*, 178 (2023), 1- 59.

<sup>2</sup> da Silva R.F., Carneiro C.N., de Sousa C.B.do C., Gomez F.J.V., Espino M., Boiteux J., Fernández M.Á., Silva M.F. and Dias F.S. *Microchemical Journal, Sustainable extraction bioactive compounds procedures in medicinal plants based on the principles of green analytical chemistry: A review*, 175 (2022), 107-184.

## Microextracción dispersiva favorecida por efervescencia para la determinación de benzimidazoles en leche mediante detección electroquímica basada en nanotubos de carbono decorados con L-DOPA electropolimerizada

**Carla M. Teglia<sup>a\*</sup>, Fabiana A. Gutiérrez<sup>a</sup>, Arsenio Muñoz de la Peña<sup>b</sup>, Héctor C. Goicoechea<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, 3000, Santa Fe, Argentina

<sup>b</sup>Departamento de Química Analítica, Universidad de Extremadura, Badajoz, 06006, España  
\* e-mail: carlategla@gmail.com.ar

La presencia de principios activos de uso veterinario en alimentos es una realidad que lleva a generar políticas públicas tendientes a definir los límites máximos de residuos. En el país, SENASA, es el ente encargado de definir los límites permitidos. En este escenario resulta de suma importancia contar con métodos sencillos de detección y cuantificación tendientes al análisis multianalito. Dentro de las matrices alimentarias, debido a sus componentes, la leche resulta una muestra de muy alta complejidad, por lo que los pasos de pretratamiento para la posterior detección con métodos complejos como cromatografía, resultan complicados.

En el presente trabajo se desarrolló un método de microextracción dispersiva para la extracción de albendazol (ABZ), febendazol (FBZ) y tiabendazol (TBZ), haciendo uso de la capacidad efervescente en medio ácido del carbonato de sodio para conseguir la mejor dispersión y extracción de los analitos de interés en el solvente extractante. Durante la extracción se utilizó tricloroacético como dispersante y cloroformo como extractante. En la optimización del sistema se hizo uso de herramientas quimiométricas de diseño experimental y metodología de la superficie de respuesta.

En paralelo se desarrolló una plataforma sensora basada en nanotubos de carbono modificados con l- $\beta$ -3,4-dihydroxy-phenylalanine (L-DOPA) electropolimerizada para generar un polímero melánico. En general, los compuestos conjugados que contienen anillos poliaromáticos y grupos funcionales se unen a la red sp<sup>2</sup> de láminas de grafeno del nanotubo mediante apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , y los restos funcionales estabilizan las láminas sp<sup>2</sup> en el solvente y proporcionan nuevas funcionalidades al nanomaterial. En este sentido, las catecolaminas, como la L-DOPA, se han estudiado como "imitadores minimalistas" de la adhesión que poseen ciertos mejillones marinos a la superficie de diversos sustratos y se descubrió que tienen la capacidad de modificar prácticamente cualquier superficie<sup>1</sup>. Por lo tanto, el estudio de las interacciones entre polímeros melánicos con diferentes sustratos se ha implementado a lo largo de los años con diversos fines, incluidos la funcionalización de la superficie<sup>2</sup>. A nivel experimental, para la optimización se utilizó un diseño central compuesto, abarcando los factores intervinientes en la construcción del sensor y la posterior electropolimerización. Finalmente, la combinación entre el sistema de microextracción y la detección electroquímica permitió, gracias al factor de preconcentración, obtener buenos límites de detección.

El método fue validado obteniendo buenos resultados. El sistema completo fue probado con muestras de diferente procedencia, con el fin de determinar la presencia de los compuestos en muestras comerciales.

<sup>1</sup>Lee H, Dellatore SM, Miller WM, Messersmith PB, Science, 318 (2007) 426-430.

<sup>2</sup>González R, Sánchez A, Chicarro M, Rubianes MD, Rivas GA, Electroanalysis 16 (2004) 1244-1253.

## Evaluación del uso de solventes de diseño para el estudio de la extracción de As en muestras ambientales: cenizas volcánicas, corteza de árbol, hojas y suelos contaminados.

**Nicolás Vallejo-Azar<sup>a\*</sup>, Nicolás Casin<sup>a</sup>, Lucas Garro<sup>b</sup>, Cristian Bazán<sup>a</sup>, Paul Hasuoka<sup>a</sup>, Luis Escudero<sup>a</sup>, Leonardo Mariño-Repizo<sup>a</sup>, Pacheco, Pablo<sup>a</sup>.**

<sup>a</sup>Instituto de Química de San Luis - CONICET - Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia  
Universidad Nacional de San Luis, Ciudad de San Luis, San Luis, Argentina, CPA 5700

<sup>b</sup>Instituto de Física Aplicada - CONICET, Ciudad de San Luis, San Luis, Argentina, CPA 5700  
\* e-mail: nkvallejo@unsl.edu.ar

Actualmente, debido a la necesidad de integrar nuevos sistemas de extracción amigables con el medio ambiente en el campo de la química analítica, resulta cada vez más interesante la aplicación y uso de estrategias vinculadas a la química verde, en otras palabras, el uso de componentes que generen el menor impacto negativo al medio ambiente como son el uso de los denominados solventes de diseño. Por esto, este trabajo, consistió en evaluar el uso de solventes eutécticos profundos (*Deep Eutectic Solvents*, DES) para la extracción de especies de As desde muestras ambientales. Los DES están conformados principalmente por ácidos orgánicos, azúcares, aminoácidos, aminas cuaternarias y alcoholes, que están unidos principalmente por puente de hidrógeno, en donde uno de ellos cumple la función de ser dador y otro aceptor de protones<sup>1,2</sup>. Las ventajas más relevantes de los DES están relacionadas a la facilidad de su preparación, bajo costo, múltiples combinaciones, baja toxicidad, bajo punto de fusión y su bajo efecto negativo al medio ambiente<sup>2,3</sup>.

En este estudio se evaluaron seis sistemas compuestos por distintas mezclas de dos componentes tales como:  $\alpha$ -alanina, L-ácido láctico, ácido cítrico, dextrosa y glicina para la conformación de DES. En cuanto a las muestras, se analizaron muestras ambientales con alta complejidad como lo son cenizas volcánicas, corteza de árbol, hojas y suelos, siendo estos contaminados con pasivos mineros. Estas muestras fueron previamente sometidas a digestión ácida asistida por microondas y analizada por ionización por plasma acoplada inductivamente y detección por espectrometría de masa (ICP-MS) para evaluar el contenido total de As. Todas las muestras estudiadas presentaron un nivel de concentración de As comprendido entre 3,2 – 187,7 mg/kg. Para la extracción de As, se tomó una masa de muestra de 50 mg (tamaño de partícula <2mm), luego se adicionó 2 mL de cada uno de los sistemas DES; dicha extracción fue asistida en un baño ultrasónico durante 30 minutos a temperatura ambiente. Los extractos resultantes se analizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica electrotérmica (ETAAS).

Los resultados preliminares permitieron concluir, que la mezcla dextrosa/L-ácido láctico permitió obtener recuperaciones de hasta 80% para la corteza de árbol y hojas. El límite de detección (LOD) calculado durante las mediciones fue de 0,4 mg/kg. A futuro se pretenderá evaluar las especies de As extraídas. El uso de los DES para la extracción de As, es una estrategia prometedora para el análisis de este elemento en muestras de elevada complejidad.

<sup>1</sup>Osowska N, Padaszynski K, Matczuk M, Ruzik L, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 36 (2021) 946-953. <sup>2</sup>Espino M, Fernandez MA, Gomez FJ V, Silva MF, TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 76 (2016) 76 126-136. <sup>3</sup>De Vreese P, Brooks NR, Van Hecke K, Van Meervelt L, Matthijs E, Binnemans K, VanDeun R, Inorganic Chemistry, 51 (2012) 4972-4981.



# SECCIÓN Q

---

# QUIMIOMETRÍA



## Aplicación de herramientas quimiométricas para la determinación del perfil elemental y discriminación de origen geográfico en granos de garbanzo.

**Mara Avendaño<sup>a\*</sup>, Raquel Balbo<sup>b</sup>, Paola Cuello<sup>a</sup>, Yanina Giusto<sup>a</sup>, Claudia M. Inga<sup>a</sup>, Raúl Badini<sup>a</sup>, Mónica Balzarini<sup>b</sup>, Julia Carreras<sup>b</sup>, María J. Allende<sup>b</sup>, María J. Martínez<sup>c</sup>.**

<sup>a</sup>Unidad de Espectroscopía. CEPROCOR. Min. de Ciencia y Tecnología, Córdoba, Argentina.

<sup>b</sup>Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

<sup>c</sup>Laboratorio de Calidad de Granos. INTA EEA Manfredi, Manfredi, Córdoba, Argentina.

\* e-mail: mara.avendano@unc.edu.ar

Actualmente la Denominación de Origen (DO) es reconocida internacionalmente como uno de parámetros de calidad diferenciada, ya que los consumidores y productores valoran la procedencia y características distintivas de los productos. La DO como parte de la trazabilidad puede abrir puertas hacia mercados más rentables y con mayores exigencias en torno a la certeza de origen y proceso de producción. Un método efectivo para discriminar el origen de alimentos es la determinación del perfil elemental ya que es más estable con el tiempo en comparación con los componentes orgánicos<sup>1</sup>. En particular, la quimiometría ha demostrado su potencial como herramienta valiosa para obtener huellas dactilares elementales en un conjunto de datos multivariantes que puede ayudar a determinar la naturaleza auténtica de un alimento. *Cicer arietinum* L. es una de las legumbres más consumidas en el mundo por sus propiedades nutricionales y nuestro país es uno de los principales exportadores de garbanzo a nivel mundial. En consecuencia, se determinó el perfil elemental del garbanzo y se utilizaron herramientas estadísticas quimiométricas con el objetivo de realizar un aporte a la certificación de origen geográfico del garbanzo de la región productora de Argentina. Para ello, se estudiaron 9 líneas de la colección de germoplasma de la FCA-UNC, tipo *kabuli* y *desi*. Los ensayos se realizaron en 2017 en 5 localidades (4 en la pcia. de Córdoba y 1 en la pcia. de San Luis) con un diseño experimental de bloques al azar y 3 repeticiones. Se trataron las muestras de grano molido digestión ácida asistida por microondas y la determinación del perfil elemental (50 elementos) se realizó por ICP-MS y FAAS. Se llevó a cabo un ANOVA y post-hoc DGC<sup>2</sup> ( $p < 0,05$ ) para evaluar diferencias por origen de cada elemento en el grano. Se exploró la correlación y concordancia entre los datos elementales del suelo y del grano a partir de un análisis de correlación lineal y un análisis Procrustes Generalizado<sup>3</sup>. Finalmente, a partir de un análisis discriminante se seleccionaron los marcadores (Cd, Cs, Ce, Co, Ni, Zn, As, Se, Rb, P, Na, K, K/Rb y Ca/Sr) que lograron la discriminación del origen geográfico del garbanzo. A partir del perfil elemental obtenido para garbanzo se realizaron comparaciones de relevancia nutricional con arveja (*Pisum sativum* L.). Este trabajo muestra que las herramientas de la quimiometría son un valioso instrumento en el camino de la determinación de la DO al aportar información valiosa para la caracterización del germoplasma de origen local brindando valor agregado a la economía regional.

<sup>1</sup>Cellier, R.; Berail, S.; Barre, J.; Epova, E.; Claverie, F.; Ronzani, A.-L.; Milcent, S.; Ors, P.; Donard, O. F. X. *Talanta* 2021, 234, 122433.

<sup>2</sup>Di Rienzo, J. A.; Guzman, A. W.; Casanoves, F. A Multiple-Comparisons Method Based on the Distribution of the Root Node Distance of a Binary Tree. *J. Agric. Biol. Environ. Stat.* 2002, 7 (2), 129-142.

<sup>3</sup>Baroni, M. V.; Podio, N. S.; Badini, R. G.; Inga, M.; Ostera, H. A.; Cagnoni, M.; Gautier, E. A.; García, P. P.; Hoogewerff, J.; Wunderlin, D. J. *J. Agric. Food Chem.* 2015, 63 (18), 4638-4645.

Agradecimientos: proyectos subsidiados por INTA PDI127, PEI132 y 517; SeCyT-UNC, MinCyT Córdoba.

## Optimización por calibración multivariada de la oxidación controlada de titanio y sus aleaciones por microscopía electrónica de barrido

**Federico Belén<sup>a\*</sup>, Railson de Oliveira Ramos<sup>b</sup>, Nadja M. Brito de Oliveira<sup>b</sup>, André Oliveira da Costa<sup>c</sup>, Paula Messina<sup>a</sup>, Marcelo Pistonesi<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Departamento de Química, INQUISUR, UNS, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000

<sup>b</sup>Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 58.410-410

<sup>c</sup>Fundação Parque Tecnológico da Paraíba, Campina Grande, Paraíba, Brasil, 58.410-410

\* e-mail: federico.belen@uns.edu.ar

El titanio y sus aleaciones son utilizados en aplicaciones ortopédicas y dentales por su excelente biocompatibilidad, propiedades mecánicas destacadas, alta resistencia a la corrosión y capacidad de osteointegración. La oxidación anódica mejora la bioactividad y la osteointegración de los implantes<sup>1</sup>. Previamente, se logró desarrollar una aleación de titanio con propiedades ópticas activadas por radiación infrarroja cercana, al generar una capa de óxido superficial con una estructura nanoporosa regular. Esto abre la posibilidad de aplicar fototerapias sin los efectos secundarios asociados a la radiación ultravioleta<sup>2</sup>. En este trabajo se desarrolla un sistema robótico para la oxidación anódica del titanio y sus aleaciones, monitoreando la cinética del proceso oxidativo en tiempo real mediante procesamiento de imágenes y medidas de corriente. El sistema permite controlar los principales parámetros que influyen en la oxidación (tiempo, voltaje, concentración de electrolito y temperatura), permitiendo generar capas superficiales de óxido con variaciones en su microestructura y características morfológicas<sup>3,4</sup>. El sistema fue construido mediante manufactura aditiva y mecatrónica, comprendiendo: (i) una celda de reacción; (ii) un microscopio digital; (iii) un brazo robótico con movimiento vertical para sumergir y retirar los electrodos de la celda y movimiento rotacional para seguir la oxidación de tres piezas en simultáneo; (iv) un sistema de control preciso de temperatura. Estos componentes se encuentran en una base estructural, que incluye una serie de sensores, actuadores y mecanismos indispensables para el funcionamiento del sistema. El control de temperatura consta de tres elementos, un serpentín de PVC (refrigerante), una resistencia calefactora y un sensor de temperatura. El sistema opera bajo iluminación controlada, a través de un arreglo de LEDs acoplados al microscopio. El arreglo de componentes es alimentado por una fuente de voltaje regulable. El sistema está asociado con un software de inteligencia desarrollado en LabView, con comandos programables para controlar las operaciones del proceso. Además, dicho software comprende una herramienta de procesamiento de imágenes que analiza la cinética del proceso mediante análisis de intensidad de píxeles. Los datos de intensidad de píxel se correlacionan con el espesor de la capa de óxido formada, determinado por microscopía electrónica de barrido. Para optimizar el sistema, se realizó un diseño experimental Box- Behnken que consideró tres factores (temperatura, voltaje, concentración de electrolito) y tres niveles para cada uno. Los primeros resultados indican que el proceso de oxidación realizado a 25 °C, 5V y HF al 0,3% presenta un comportamiento sinusoidal y puede ser descrita por el modelo cinético de función logística.

<sup>1</sup> M. Manjaiah, Rudolph F. Laubscher, *Surface and Coatings Technology*, Volume 313, Pages 425.

<sup>2</sup> Belén F, Gravina NA, Pistonesi MF, Ruso JM, García NA, Prado FD, Messina PV, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, 4, 5843-5855

<sup>3</sup> Wadhvani C, Brindis M, Kattadiyil MT, O'Brien R, Ching K, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, Volume 119, Issue 1, 2018, pages 26-28.

<sup>4</sup> Zhang Y, Fan H, Ding X, Yan Q, Wang L, Ma W, (2015). *Electrochimica Acta*, 176, 1083-1091.

## Clasificación de aceites de Cannabis mediante análisis multivariado de datos cromatográficos

**Ignacio Cabezudo<sup>a,c\*</sup>, Mónica Hourcade<sup>a</sup>, Pablo Pisano<sup>a,b</sup>, Santiago Bortolato<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas (FBioyF-UNR), Rosario, Santa Fe, Argentina, S2002

<sup>b</sup> Instituto de Química Rosario (IQUIR-CONICET), Rosario, Santa Fe, Argentina, S2002

<sup>c</sup> Área Farmacognosia, FBioyF-UNR, Rosario, Santa Fe, Argentina, S2002

\* e-mail: icabezudo@fbioyf.unr.edu.ar

A medida que aumenta el interés y avanza la regulación por el uso medicinal del Cannabis, se hace evidente la necesidad de establecer métodos de análisis de calidad de las materias primas y/o de los productos intermediarios derivados de Cannabis. Por ello, desde el año 2017 la Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas de Rosario (FBioyF-UNR) ofrece a la comunidad el servicio de análisis de aceites de Cannabis<sup>1</sup>. Este servicio emplea cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (CG-EM) para las determinaciones de cannabinoides. Hasta la fecha se han analizado más de 2500 muestras, en las que se detectaron y caracterizaron algunos cannabinoides específicos. Sin embargo, es probable que el dato registrado contenga información relativa a variables que pueden determinar la calidad final del producto (posibles contaminantes, aditivos, origen o variedad de la planta usada, tipo de extracción del aceite, etc.), que aún permanece oculta. En este trabajo se propone emplear herramientas quimiométricas para procesar datos de aceites de Cannabis provenientes de CG-EM, con el objetivo de realizar una clasificación rigurosa de las muestras recibidas por el servicio, usando para ello toda la información proveniente de cada una de ellas.

En el método propuesto las matrices de datos obtenidas con CG-EM se procesan primero con MCR-ALS (resolución multivariada de curvas por cuadrados mínimos alternados)<sup>2</sup>. Mediante este algoritmo se descompone el dato de cada muestra en dos matrices, que recogen, respectivamente, información relativa a los perfiles cromatográficos y espectrales de los componentes más relevantes de las muestras. De manera complementaria, el algoritmo devuelve una matriz (matriz de *scores*) que retiene la cantidad de cada componente en cada muestra. Como ventaja adicional, los arreglos matemáticos obtenidos son de menor dimensión, pero de calidad equivalente al dato original, lo que simplifica notablemente su procesamiento. En una etapa posterior, a las matrices de *scores* de todas las muestras se les realiza un análisis por componentes principales (PCA) con la intención de lograr una clasificación de las muestras según perfiles comunes.

De acuerdo a información obtenida oportunamente sobre cada aceite de Cannabis analizado (variedad de la planta, método de extracción, ubicación geográfica de la muestra y tipo de producción), usando el método desarrollado fue posible clasificar las muestras en diferentes grupos que reflejan las diferencias reportadas, ofreciendo así la posibilidad de darle al usuario información complementaria más allá de los cannabinoides específicos de la muestra.

Se espera, asimismo, optimizar el método de clasificación desarrollado de manera de poder discriminar, por ejemplo, muestras adulteradas (cuyos principios activos están en concentraciones alteradas) o detectar potenciales contaminantes comunes que se utilicen en la producción, de manera de contribuir al control de calidad del proceso y a la trazabilidad del producto.

<sup>1</sup> [https://www.fbioyf.unr.edu.ar/?page\\_id=1022](https://www.fbioyf.unr.edu.ar/?page_id=1022).

<sup>2</sup> Jaumot J, Gargallo R, de Juan A, Tauler R, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 76(1) (2005) 101-110.

## CONTROL DE CALIDAD DE BEBIDAS ENERGIZANTES MEDIANTE REDES NEURONALES

**Miguel A. Cantarelli<sup>a\*</sup>, Facundo Cortez<sup>a</sup>, Agustina Orden<sup>a</sup>, Carlos A. Moldes<sup>ab</sup>,  
José M. Camiña<sup>ab</sup>**

<sup>a</sup>Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de LaPampa. Av. Uruguay 151 (6300) Santa Rosa. La Pampa. Argentina.

<sup>b</sup>Instituto de las Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP) Av. Uruguay 151 (6300) Santa Rosa. La Pampa, Argentina.

\* e-mail: miguelcantarelli@yahoo.com.ar

Las bebidas energizantes, al igual que otros suplementos dietarios, están contempladas en el Código Alimentario Argentino como alimentos<sup>1</sup>, por lo cual son de venta libre. Debido a su composición y efecto energético, la ANMAT<sup>2</sup> sugiere que se denominen “bebidas estimulantes”. Este trabajo tiene por objetivo el control de calidad de las bebidas energizantes en relación a su pertenencia de origen/marca y que sean realmente auténticas bebidas energizantes mediante la clasificación e identificación de las mismas a través del empleo de la técnica analítica absorciometría molecular UV- Visible de espectro completo y posterior tratamiento de datos empleando el modelo Probabilístico de Red Neuronal (PRN o PNN por sus siglas en inglés)<sup>3,4,5</sup>, este modelo implementa un método no paramétrico para clasificar observaciones en grupos basados en  $p$  variables cuantitativas observadas. En vez de hacer alguna suposición acerca de la naturaleza de la distribución de las variables dentro de cada grupo, el procedimiento construye un estimado no paramétrico de la función de densidad de cada grupo en una localización deseada basada en observaciones de ese grupo.

Un total de seis marcas asequibles en el mercado argentino y recolectadas en forma aleatoria de diferentes comercios fueron analizadas; a su vez el pH óptimo de trabajo fue elegido utilizando soluciones buffer en el rango ácido, neutro y básico. Once latas de cada energizantes se analizaron para luego ser clasificadas empleando una red neuronal probabilista. Los software estadísticos empleados fueron The Unscrambler (Thordheim, Noruega) e Statgraphics (Virginia, USA). El modelo neuronal tuvo como variables relevantes, la región espectral que mejor poder clasificatorio se obtuvo al pH seleccionado. Con estas variables seleccionadas, fue posible la clasificación exitosa de las seis marcas según su marca/origen; además de comprobar su autenticidad en relación a sus espectros de absorción molecular. En el presente trabajo se han expuesto los resultados de la clasificación multivariada de bebidas energizantes en el contexto de su control de calidad. En función de los resultados obtenidos, el presente puede ser de utilidad para explorar las ventajas de utilizar una Red Neuronal Probabilística para predecir propiedades relevantes en alimentos y bebidas de consumo masivo; debido a su facilidad de uso y de interpretación, esta metodología se adapta en forma rápida para determinar el origen/marca y autenticidad de bebidas energizantes y asegurar el control de calidad de las mismas.

<sup>1</sup>Código Alimentario Argentino (CAA). Artículo 1381.

<sup>2</sup>Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica. (ANMAT) Disposición N° 6611/2000.

<sup>3</sup>Specht, D. F. (1990). Probabilistic neural networks. *Neural Networks* 3: 109-118.

<sup>4</sup>Bishop, Christopher M. *Neural networks for pattern recognition*. Oxford: Oxford University Press, 1995.

<sup>5</sup>Masters, Timothy. *Advanced algorithms for neural networks*. New York: John Wiley and Sons, 1995.



## Optimización de metodología extractiva basada en NADES hidrofóbico para la determinación de drogas farmacéutica en aguas superficiales

**Carabajal M. D.**\*, Arancibia J. A., Olivieri A. C.

Dpto. Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. Instituto de Química Rosario (IQUIR-CONICET), Ocampo y Esmeralda, Rosario, Santa Fe, Argentina, 2000.

\* carabajal@iquir-conicet.gov.ar.

En la actualidad, un nuevo tipo de sustancias de relevancia ambiental denominadas contaminantes emergentes (CEs) ha generado gran preocupación, entre ellas podemos mencionar ciertos fármacos de uso masivo como analgésicos, antihipertensivos y antimicrobianos. Estos tipos de CEs carecen de una regulación definida y su presencia en el ambiente puede generar efectos adversos tanto para la vida acuática como para la salud humana.

Por otra parte, dentro de los procedimientos analíticos el tratamiento de la muestra se considera una etapa crítica, ya que no solo se genera gran cantidad de residuos sino además lleva asociado una gran inversión de tiempo. En los últimos años se han desarrollado nuevas metodologías de preparación de muestras basados en solventes eutécticos. Los NADES o por sus siglas en inglés (natural deep eutectic solvent) han tenido un gran impacto debido a sus múltiples ventajas, como alta biodegradabilidad, gran abundancia y baja toxicidad.<sup>1,2</sup> Estos solventes catalogados como “verdes” están constituidos por compuestos naturales como ácidos orgánicos, azúcares, aminoácidos, alcoholes, terpenos entre otros, los cuales poseen grupos funcionales capaces de generar interacciones intermoleculares con diversos analitos.

En el presente trabajo se propone determinar la presencia simultánea de principios activos farmacológicos en muestras de agua superficiales, basados en extracciones con NADES optimizadas quimiométricamente. Primeramente, se realizó un intenso estudio de diversos tipos de sistemas NADES hidrofóbicos, los cuales fueron evaluados como solventes extractivos con técnicas cromatográficas adaptadas. Se seleccionó como solvente de extracción al NADES constituido por timol (T) y ácido láctico (AL) ya que proporcionó las mejores recuperaciones de las drogas ensayadas, para este caso se utilizaron betabloqueantes y antiinflamatorios no esteroides. Luego en la etapa de *screening* o cribado se procederá a identificar qué factores químicos, físico e instrumentales tienen implicancia en el procedimiento extractivo. Una vez determinados los factores significativos, se empleará metodología de superficie de respuesta basada en el modelado por cuadrados mínimos y análisis de la función Deseabilidad con el fin de encontrar las condiciones óptimas de la extracción, maximizando las variables respuesta constituidas en este caso por las recuperaciones de cada analito. Concluida la optimización, la metodología extractiva se aplicará a la determinación cromatográfica de los analitos en muestras de agua de diferentes orígenes.

<sup>1</sup> Usmani Z, Sharma M, Tripathi M, Lukk T, Karpichev Y, Gathergood N, Singh BN, Thaku K, Tabatabaei M, Gupta VK, Sci. Total Environ. 881 (2023) 163002.

<sup>2</sup> Fernández MA, Boiteux J, Espino M, Gomez FJV, Silva M F, Analytica Chimica Acta. 1038 (2018) 1-10.

## Nueva restricción para el modelado de la línea de base con MCR-ALS para datos de segundo orden cromatográfico- espectroscópicos.

Carabajal M.D.<sup>a</sup>, Pellegrino Vidal R.B.<sup>b</sup>, Arancibia J.A.<sup>a</sup>, Olivieri A.C.<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Analítica, Facultad de Cs. Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. Instituto de Química de Rosario (IQUIR-CONICET), Ocampo y Esmeralda, Rosario (S2002LRK), Argentina

<sup>b</sup>Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Métodos Analíticos (LIDMA), Facultad de Cs. Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 49 y 115 (B1900AJL), La Plata, Argentina

\* olivieri@iquir-conicet.gov.ar

En la actualidad, una opción adecuada para el procesamiento de datos de segundo orden de origen cromatográfico-espectroscópico es el modelado mediante resolución multivariada de curvas acoplada a mínimos cuadrados alternantes, o MCR-ALS. Este algoritmo es capaz de resolver con datos no trilineales, como lo son los de origen cromatográfico, mediante la construcción de una matriz aumentada a lo largo de la dirección tiempo de elución, a partir de los datos de calibración y una muestra de test, y su descomposición en términos de componentes bilineales. Sin embargo, es importante tener en cuenta que esta descomposición puede no presentar una única solución, sino un rango de soluciones que concuerden con los requerimientos del modelo, fenómeno denominado ambigüedad rotacional (AR). Es necesario entonces, con el fin de minimizar la AR y obtener soluciones que tengan sentido químico, aplicar una serie de restricciones a los perfiles de los componentes durante la optimización de MCR-ALS.

Una de las problemáticas que puede presentarse a la hora de modelar datos cromatográficos está relacionada a la línea de base, particularmente cuando se presentan señales de fondo irregulares, ya sea por la aplicación de un gradiente o una muy baja resolución entre los componentes de la muestra. En dichos casos es frecuente que el algoritmo no recupere los perfiles de concentración de manera adecuada, aún modelando la línea de base como uno o más componentes adicionales en el modelo bilineal. Los perfiles tiempo de elución obtenidos en estas condiciones pueden presentar picos negativos o perturbaciones en la posición de los analitos debidos a la AR de la línea de base, la cual no disminuye al aplicar las restricciones existentes y que podría, en principio, afectar los resultados analíticos del método. Por este motivo, en el presente trabajo se propuso una nueva restricción, denominada *Interpolación de línea de base*, y se evaluó su aplicación durante la descomposición de MCR-ALS, inicialmente en datos simulados y posteriormente en dos conjuntos de datos experimentales. La aplicación de esta nueva restricción a datos simulados permitió eliminar la AR en los perfiles de concentración, mejorando la sensibilidad y otras cifras de mérito asociadas a este parámetro.

Con respecto a los sistemas experimentales ensayados, el primero consistió en dos analitos calibrados, un interferente y una señal de base, mientras que el segundo estuvo constituido por un analito calibrado, un interferente y una línea de base irregular debida a un gradiente de elución. En ambos casos, el modelado de la línea de base por medio de MCR-ALS permitió recuperar perfiles de concentración adecuados, interpretables químicamente, y sin efectos significativos de AR únicamente cuando se aplicó la restricción de *Interpolación de línea de base*. De esta forma se demuestra que el uso de la nueva restricción en el modelado de datos de segundo orden cromatográfico- espectroscópicos permite mejorar significativamente el modelado de la línea de base y las cifras de mérito de las calibraciones obtenidas.

## Autenticación geográfica de té argentinos mediante la espectroscopía del infrarrojo cercano (NIR) y herramientas quimiométricas

Fechner Diana C<sup>a,b,c</sup>, Martínez Ramón<sup>b,c</sup>, Hidalgo Melisa J<sup>a\*</sup>, Goicoechea Héctor C<sup>d</sup>,  
Pellerano Roberto G<sup>a</sup>

<sup>a</sup> IQUIBA-NEA (UNNE-CONICET), FaCENA (UNNE), Corrientes, Argentina, 3400.

<sup>b</sup> CIT Río Negro (UNRN-CONICET), Villa Regina, Río Negro, Argentina, 8336.

<sup>c</sup> UNRN, Villa Regina, Río Negro, Argentina, 8336.

<sup>d</sup> LADAQ, FCBF (UNL), Santa Fe, Santa Fe, Argentina, 3000.

\* e-mail: melujaz1806@gmail.com

El consumo de té es muy popular en todo el mundo, en relación con dicho consumo se han reportado diversos beneficios para la salud, tales como efectos antiinflamatorios, antimicrobianos y antivirales, entre otros. A nivel mundial, Argentina es un importante exportador de té, junto con los principales países productores como Kenia, Sri Lanka, China e India. A nivel regional, Argentina, Brasil y Paraguay, concentran las principales áreas de este cultivo en Sudamérica. Uno de los desafíos que se presentan al momento de lograr modelos de autenticación del té argentino es la gran similitud de condiciones agroclimáticas en las zonas productoras de estos tres países, lo que dificulta contar con marcadores químicos específicos de origen geográfico. En este sentido, la espectroscopía del infrarrojo cercano (NIR) junto con algoritmos quimiométricos se presentan como herramientas útiles para la clasificación y autenticación de diversos alimentos. El presente trabajo tiene por objetivo la autenticación del origen geográfico de té comerciales de Argentina combinando para ello metodología NIR y análisis quimiométrico de modelado de clases y análisis discriminante para reconocimiento de patrones. Para lograr este objetivo, se analizaron 110 muestras de té comerciales de países sudamericanos (Argentina, Brasil y Paraguay) y asiáticos (India y China) utilizando espectroscopía NIR. Los espectros obtenidos fueron preprocesados matemáticamente para eliminar efectos indeseables tales como el desplazamiento de línea base y disminución del ruido instrumental para permitir la posterior aplicación de métodos de regresión. Se seleccionaron por validación cruzada los métodos combinados de normalización vectorial (SNV) y 1<sup>o</sup> derivada de Savitzky-Golay. Con los espectros preprocesados se procedió a elaborar un modelo de autenticación de origen geográfico de los té comerciales de Argentina en dos pasos, utilizando técnicas de modelado de clase y análisis discriminante sucesivamente. Para la primera etapa se seleccionó el método Data Driven - Soft Independent Modeling of Class Analogy (DD- SIMCA) lográndose resultados con una sensibilidad del 96,55%, especificidad del 100% y eficiencia del 97,50%, utilizando a las muestras producidas en Argentina y países limítrofes respecto de las producidas en otras regiones tales como India y China en el grupo de entrenamiento. En el segundo paso, se utilizó el método de máquinas de vectores soporte (SVM) junto con el método de selección de variables: de Filtro Basado en Correlación Rápida (FCBF) para construir un modelo que logre discriminar muestras de té argentino respecto de muestras de té provenientes de países limítrofes (Brasil y Paraguay). Luego de la optimización de hiperparámetros se logró una exactitud global del 98,30% con nueve variables seleccionadas. Finalmente, se concluye que es posible lograr la autenticación del origen geográfico de muestras de té muy similares mediante la medición de los espectros NIR combinados a herramientas quimiométricas de modelado y discriminación en dos pasos.

## ANÁLISIS DE SUSPENSIONES EXTEMPORANEAS DE AMOXICILINA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NIR. EFECTO DE LA ALTURA DEL SENSOR, LA LUZ AMBIENTE Y EL PREPROCESAMIENTO ESPECTRAL

**N. González<sup>a\*</sup>, A. L. Grafia<sup>b</sup>, C. Domini<sup>a</sup>, M. Garrido<sup>a</sup>, M.V. Ramírez Rigo<sup>b</sup>, M. Razuc<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> INQUISUR (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000

<sup>b</sup> PLAPIQUI (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 800

\* e-mail: gonzalez.natalia@uns.edu.ar

Las suspensiones de amoxicilina son empleadas para tratar procesos infecciosos en pacientes pediátricos. Esta formulación en polvo para reconstituir es fabricada en el Laboratorio de Especialidades Medicinales Provinciales (LEMP N°3), ubicado en Bahía Blanca. Nuestra universidad posee un convenio de vinculación con dicha institución, dentro del cual uno de los objetivos es desarrollar métodos analíticos utilizando espectroscopía infrarrojo cercano (NIR) para el control de calidad de dichas formulaciones. Esta técnica analítica es no destructiva, rápida, no insume solventes y se puede emplear para determinaciones en línea<sup>1</sup>. Sin embargo, su sensibilidad de detección a cambios en la muestra, tanto químicos como físicos, como en las condiciones experimentales bajo las cuales se realiza la medición, es muy elevada. Para disminuir los errores experimentales en las mediciones utilizando NIR y poder extrapolar las metodologías a condiciones de trabajo industriales, es necesario conocer la sensibilidad de esta técnica a posibles variables en el proceso de registro de la señal. El propósito del presente trabajo es analizar el efecto de la luz ambiente, la altura del sensor y el preprocesamiento de datos sobre los espectros NIR obtenidos de las suspensiones de amoxicilina, con el fin de optimizar el ensayo y el análisis de datos.

Se analizaron suspensiones extemporáneas de 500 mg de amoxicilina en polvo (lotes B32/07, B35/06, LEMP N°3). Para realizar las determinaciones se utilizó un espectrofotómetro NIR Luminar 5030 Hand-held Miniature AOTF-NIR Analyzer, equipado con una sonda cónica. Los espectros se tomaron en modo absorbancia, en el rango de  $\lambda$  1100-2300 nm ( $\Delta\lambda = 1$  nm). La muestra se colocó en una caja de Petri. Se tomaron espectros colocando el sensor a diferentes alturas (de 0 a 5,0 cm) y variando la luz ambiente (luz apagada y encendida, a 0 y 2,0 cm de distancia). Los datos obtenidos fueron analizados mediante PCA (*Principal Component Analysis*) utilizando los datos crudos y preprocesados empleando MSC (*Multiplicative Scatter Correction*), SNV (*Standard Normal Variate*) y derivada segunda.

Las determinaciones llevadas a cabo con la luz encendida y apagada no presentaron diferencias a las distancias estudiadas. Por otro lado, los espectros sin procesar presentaron un incremento en la línea de base al irse alejando el sensor de la muestra, además se observaron variaciones en la intensidad de ciertas bandas espectrales. La varianza explicada (VE) del PCA (con 2 componentes principales) de los datos crudos fue de 99,992. De los datos preprocesados los mejores resultados se obtuvieron utilizando SNV con 2 componentes principales. La VE fue de 99,507. Con SNV se logró la mejor agrupación de los datos obtenidos en el rango de 0 - 1 cm.

De los resultados obtenidos hasta el momento, se puede concluir que las determinaciones de los polvos para reconstituir de 500 mg de amoxicilina, no se ven afectadas sensiblemente dentro del rango de distancias de 0 - 1 cm, ni por la intensidad de la luz ambiente. Además, se concluye que el SNV es el preprocesamiento de datos recomendado para el análisis de estas muestras. Este estudio es de utilidad para mejorar la reproducibilidad de las mediciones de las suspensiones extemporáneas en el desarrollo futuro de métodos de control de calidad.

<sup>1</sup>Razuc, M, et al., Drug Development and Industrial Pharmacy, 2019, 45(10),1565-1589.

## Identificación de la variedad botánica de arroz argentino mediante espectroscopia NIR y análisis quimiométrico

**Hidalgo MJ<sup>a\*</sup>, Fechner DC<sup>a,b,c</sup>, Martinez RA<sup>b,c</sup>, Dirchwolf PM<sup>d</sup>, Goicoechea HC<sup>e</sup>, Pellerano RG<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> IQUIBA-NEA (UNNE-CONICET), FaCENA (UNNE), Corrientes, Argentina, CP 3400

<sup>b</sup> CIT Río Negro (UNRN-CONICET), Villa Regina, Río Negro, Argentina, CP 8336.

<sup>c</sup> UNRN, Villa Regina, Río Negro, Argentina, CP 8336.

<sup>d</sup> Facultad de Ciencias Agrarias, UNNE, Capital, Corrientes, Argentina, 3400. e LADAQ, FCBF, UNL, Santa Fe, Santa Fe, Argentina, 3000

\* e-mail: melujaz1806@gmail.com

El arroz (*Oryza sativa* L.) se considera uno de los principales ingredientes de la dieta de la población de muchos países del mundo y en este sentido la variedad botánica del arroz desempeña un papel clave en la selección por parte del consumidor. Debido a que influye en las cualidades del alimento, determinadas por atributos de calidad como el tamaño, la forma, la dureza, la pegajosidad, el aroma y la blancura, entre otros. La clasificación de la variedad botánica de arroz es uno de los retos de la industria arrocera, a fin de garantizar la autenticidad y evitar el fraude alimenticio, para ello es esencial determinar la variedad de arroz con precisión y rapidez. El objetivo de este trabajo es aplicar herramientas quimiométricas utilizando datos de espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) para finalmente obtener modelos que nos permitan discriminar variedades botánicas del arroz producido en la provincia de Corrientes. Para este estudio se trabajaron con 64 muestras de arroz de 7 variedades botánicas obtenidas de productores arroceros. Todos los datos espectrales se obtuvieron en el modo de absorbancia en el intervalo de 1100 - 2300 nm empleando una longitud de onda de incremento de 1 nm. Los resultados obtenidos fueron analizados con el toolbox Orange: Data Mining para Python software<sup>1</sup>. Los espectros obtenidos se preprocesaron mediante la primera derivada. A continuación, se realizó un análisis de componentes principales (PCA) en los datos espectrales derivados con el objetivo de visualizar la distribución natural de las muestras de este cereal en un espacio dimensional reducido. Para la construcción de los modelos se utilizaron diferentes algoritmos de clasificación como máquinas de vectores soporte (SVM), k-vecinos más cercanos (k-NN) y bosques aleatorios (RF) junto con un método de selección de variables como ser el Filtro rápido basado en la correlación (FCBF) a fin de filtrar las variables más influyentes. El modelo construido con mejor desempeño se obtuvo con SVM con un 98,4% de exactitud global, seguido de RF 95,3% y k-NN 90,6%. Para SVM, los valores de los parámetros C y épsilon fueron igual a 1 y 0,10 respectivamente. Los resultados obtenidos sugieren que el empleo de datos espectrales NIR junto con el algoritmo SVM pueden ser usados como herramientas alternativas para la identificación de las variedades botánicas de arroz correntino.

<sup>1</sup>Demšar, J., Curk, T., Erjavec, A., Gorup, Č., Hočevar, T., Milutinovič, M. & Zupan, B. (2013). Orange: data mining toolbox in Python. the Journal of machine Learning research, 14(1), 2349-2353.

## Aplicación de herramientas multivariadas para la evaluación de la eficiencia de tratamientos de efluentes residuales, Salta Argentina

**Marcelo Alejandro Jurado Zavaleta<sup>a\*</sup>, Lidia G. Peñaloza<sup>a</sup>, Analía Boemo<sup>a</sup> Ana Cardozo<sup>b</sup>, Héctor C. Goicoechea<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>Laboratorio de Química Analítica Instrumental, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina, 4400

<sup>b</sup>Laboratorio de Efluentes, Planta Depuradora Sur, Aguas del Norte COSAySA, Salta, Argentina, 4400

<sup>c</sup>Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral-CONICET, Ciudad Universitaria, Santa Fe, Argentina S3000ZAA

\* alejandro.jurado@exa.unsa.edu.ar

El tratamiento de efluentes cloacales en la provincia de Salta, Argentina, se realiza mayoritariamente utilizando lagunas de estabilización a cielo abierto, forma de degradación económica y efectiva para climas templados como el que presenta la zona del presente estudio. Es importante controlar la carga del vertido de los sistemas de tratamiento al cuerpo receptor, debido a que los ríos aledaños a las áreas urbanas presentan una fuerte estacionalidad en su caudal, que aumenta por las lluvias estivales pero que en las épocas de estiaje pueden alcanzar caudales muy bajos, calificando como arroyos. El objetivo del tratamiento de las aguas residuales es disminuir la carga de contaminantes para cumplir con las normas de calidad del agua del cuerpo receptor o las normas de reutilización del efluente tratado.

La evaluación ambiental de recursos hídricos a través de un monitoreo genera una gran cantidad de datos y su análisis e interpretación resulta una tarea compleja. Para superar este problema el análisis multivariante surge como una poderosa y potente herramienta que permite extraer información de una extensa matriz de datos y explorar los patrones subyacentes. En este caso de estudio, se evaluaron los sistemas de tratamiento de aguas residuales ubicados en 5 sitios de la provincia de Salta Argentina (Norte y Sur de la ciudad de Salta, Rosario de Lerma, Rosario de la Frontera y Campo Santo); como referencia de efluentes en condiciones más desfavorables se seleccionó la Ciudad de El Galpón que carece de tratamiento residual. Se realizó un análisis estacional por 3 años de 11 parámetros fisicoquímicos y 2 microbiológicos, los 6 sitios estudiados (salvo una cuenca cerrada) descargan sus efluentes en 5 ríos locales (Arenales, Mojotoro, Rosario, Horcones y Juramento). Las medidas de resumen para cada sitio demuestran al compararlas con los valores límites establecidos por la normativa local que ninguno de los sitios cumple con el objetivo de disminuir la carga de patógenos, si además se consideran las variables fisicoquímicas, como era de esperarse, El Galpón se presenta como el sitio con efluentes de peor calidad y la Planta Depuradora ubicada al Norte de la ciudad de Salta como el tratamiento más eficiente. El análisis de conglomerados permitió determinar e identificar a priori el número posible de grupos existentes estableciendo un agrupamiento de los sitios en tres clústeres que teniendo en cuenta el análisis descriptivo y un análisis de componentes principales permitió clasificarlos según su carga de contaminantes. Para establecer un modelo predictivo para la evaluación de la dinámica de la calidad del agua residual se utilizó un análisis discriminante con mínimos cuadrados parciales obteniendo valores apropiados de sensibilidad, especificidad y precisión, la capacidad predictiva se evaluó analizando 30 muestras correspondientes a todos los sitios muestreados clasificando correctamente las pertenecientes a los sitios más y menos contaminados y revelando que hay sitios que en verano se comportan como muestras poco contaminadas y el resto del año como muestras contaminadas, coincidiendo con la estacionalidad de la zona de estudio.

## Modelado quimiométrico de datos electroquímicos de segundo orden para la cuantificación de ácido gálico en vinos tintos

**Montemerlo A<sup>a,b,c</sup>, Azcarate S<sup>a,b</sup>, Camiña J<sup>a,b</sup>, Messina G<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de la Pampa INCITAP, Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

<sup>c</sup> Instituto de Química de San Luis, "Dr. Roberto Antonio Olsina" INQUISAL, San Luis, Argentina.

\*e-mail: amontemerlo@gmail.com

El vino es un producto que se obtiene a partir de la fermentación de la uva que, además de etanol, contiene diversos compuestos orgánicos, aminoácidos, azúcares, compuestos volátiles y polifenoles. En particular, el interés en estos últimos ha ido en aumento debido a su naturaleza bioactiva y su estrecha relación con las cualidades finales del producto resultante. Específicamente, el ácido gálico destaca como uno de los compuestos fenólicos más utilizados como marcador para la caracterización de los productos vitivinícolas.

El uso de dióxido de azufre es una práctica común en enología que se considera esencial para lograr la adecuada calidad de los vinos. Sin embargo, existe una creciente preocupación por reducir los niveles de este compuesto en el producto final, dado que el SO<sub>2</sub> permanece como residuo luego de la fermentación, lo que ha llevado a la búsqueda de agentes complementarios. Una de las posibles alternativas es el ácido ascórbico o vitamina C, debido a sus propiedades antioxidantes, su capacidad para actuar como agente reductor y su beneficio para la salud.

El avance de la calibración multivarida ha permitido la cuantificación precisa de numerosos analitos en muestras complejas sin interferencias, incluso en presencia de componentes no incluidos en la calibración, lo que comúnmente se conoce como ventaja de segundo orden. Sin embargo, las metodologías quimiométricas clásicas asumen la presencia de bilinealidad en los datos, lo cual no siempre es alcanzable con todos los métodos instrumentales. Entre ellos, la electroquímica destaca por su capacidad para proporcionar información con un alto potencial para el desarrollo de novedosas metodologías de calibración de segundo orden, aunque puede no cumplir con las condiciones mencionadas.

Este estudio plantea una metodología simple y versátil para cuantificar ácido gálico en presencia de ácido ascórbico, como potencial interferente. Se propone la generación de datos de segundo orden mediante voltamperometría cíclica (VC) a diferentes velocidades de barrido, y se evalúa la viabilidad de modelar estos datos mediante diversas estrategias quimiométricas.

Se logró cuantificar con éxito ácido gálico en presencia de ácido ascórbico mediante el uso de un modelo basado en la resolución de curvas multivariadas y mínimos cuadrados alternos (MCR-ALS). Los resultados obtenidos presentan cifras analíticas de mérito altamente prometedoras para la cuantificación del analito en un amplio rango de concentraciones, con un REP% de 13,84%, un LOD de 5,97 ppm y un R<sup>2</sup> de 0,9913. El análisis de cinco muestras de vinos tintos reveló que las concentraciones de ácido gálico oscilan entre 120 y 180 ppm. Estos resultados fueron validados mediante la utilización de una metodología de referencia (cromatografía líquida de alta resolución). Los estudios realizados han proporcionado nuevas perspectivas para el análisis de calidad de vinos mediante el uso de metodologías innovadoras basadas en el potencial de los datos electroquímicos, combinados con técnicas quimiométricas. Estas nuevas aproximaciones permiten obtener resultados de manera sencilla, rápida y confiable, lo que resulta fundamental para el control de calidad en la industria vitivinícola de la provincia de La Pampa.

<sup>1</sup> Tekos F, Makri, S, Scaperda ZV, Patouna A, Terizi K, Kyriazis ID, Kotseridis, Y, Mikropoulou EV, Papaefstathiou, G, Halabalaki M, Demetrios K, *Metabolites* 11 (2021) 436.

<sup>2</sup> Chiapini, FA, Guitierrez F, Goicoechea HC, Olivieri CA, *Analitica Chimica Acta* 1181 (2021) 338911.

## Optimización Bayesiana en Química Analítica

**Ezequiel Morzan, Damian Piuselli, Patricia Smichowski, Agustin Londonio**

Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Buenos Aires, Argentina, B1650KNA  
ezequielmorzan@cnea.gov.ar

La optimización bayesiana (BO) es una herramienta poderosa y flexible para la sintonización de los hiperparámetros utilizada actualmente en modelos de aprendizaje automático<sup>1</sup>. En este trabajo evaluaremos BO para la optimización de métodos analíticos. Esta metodología de optimización funciona de manera secuencial construyendo un modelo probabilístico de la función objetivo y usando este para seleccionar la siguiente combinación de hiperparámetros para evaluar. Esto permite a BO enfocar las siguientes mediciones del sistema químico en los puntos que encuentra una mayor probabilidad de encontrar el máximo, lo que puede conducir a una optimización más rápida y eficiente, y al mismo tiempo obteniéndose un modelo del sistema analizado.

El objetivo de este trabajo es comparar la cantidad de mediciones necesarias para optimizar una metodología analítica utilizando BO, metodología de la superficie de respuesta y método simplex. Para ello se simularán modelos aleatorios (cuadráticos cúbicos, exponenciales y de múltiples máximos locales) de dimensiones en el rango de 1 a 10 y se evaluará la cercanía al máximo obtenido por cada método de optimización vs la cantidad de puntos medidos por las diversas metodologías.

Por último, se mostrará la implementación de BO para la optimización de las condiciones de la antorcha en ICP-MS y la optimización de las condiciones experimentales de un modelo más complejo de preconcentración de analitos metálicos sobre un sustrato de nanotubos de carbono y su cuantificación por ICP-MS<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Jia Wu, Xiu-Yun Chen, Hao Zhang, Li-Dong Xiong, Hang Lei, Si-Hao Deng. Journal of Electronic Science and Technology Volume 17, Issue 1, March 2019, Pages 26-40

<sup>2</sup> Agustín Londonio, Ezequiel Morzan, Patricia Smichowski Journal of Food Composition and Analysis Volume 107, April 2022, 104388



## Aplicación del diseño de experimentos y de la metodología de superficies de respuesta para el estudio de la eliminación de arsénico mediante columnas rellenas con hierro cero-valente.

**Mosqueira, Sofía Lucrecia<sup>1\*</sup>, García Einschlag, Fernando Sebastian<sup>1</sup>**

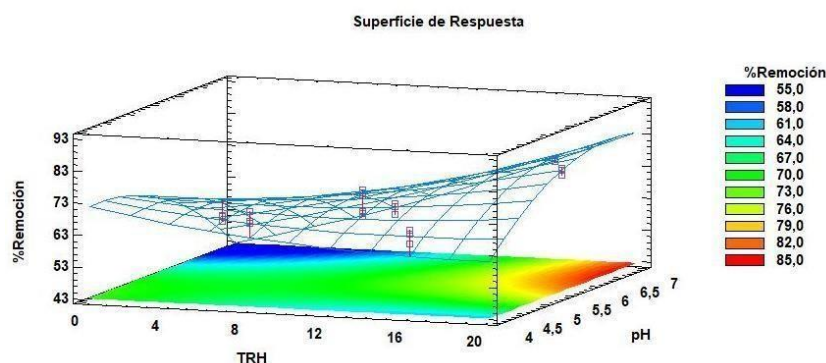
<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata-CONICET, 64 y 120 s/n, La Plata, Buenos Aires, País, 1900

\* e-mail: sofiamosqueira@inifta.unlp.edu.ar

El arsénico (As) es un elemento natural presente en la corteza terrestre y se encuentra ampliamente distribuido en el medio ambiente. Sin embargo, debido a su toxicidad, la presencia de As en aguas subterráneas es preocupante en numerosas regiones, donde los niveles exceden los límites establecidos por la OMS (10 µg/L)<sup>1</sup>.

La remoción del arsénico del agua es un desafío complejo tanto desde el punto de vista técnico como económico. Entre los distintos métodos disponibles, la técnica del "Hierro Cero-Valente" (ZVI) ha demostrado ser eficaz y relativamente económica para la remediación de aguas contaminadas con arsénico<sup>2</sup>. El objetivo de este trabajo es implementar un diseño de experimentos simple con el fin de modelar el sistema de remoción de As<sup>5+</sup> utilizando columnas rellenas de ZVI mediante la metodología de superficies de respuesta. Para llevar a cabo este estudio, se aplicó el diseño de Doehlert, el cual involucra la investigación de dos factores principales: el pH en un rango de 4 a 7 y el tiempo de residencia hidráulica (TRH) en un rango de 3 a 20 minutos.

En la Figura 1 se presenta la superficie de respuesta que muestra la relación entre la remoción de As<sup>5+</sup> y los dos factores. Los resultados obtenidos revelaron que, a pH 4, el porcentaje de remoción del As<sup>5+</sup> no se vio afectado por el tiempo de residencia hidráulica. Esto se debe a que la corrosión ocurre rápidamente en medio ácido, lo cual contribuye a la eficacia de remoción del arsénico. Por otro lado, a pH 7, la remoción del contaminante crece a medida que aumenta el TRH. Este fenómeno se atribuye a la formación de cantidades significativas de Fe<sup>3+</sup> para valores de TRH elevados. Los óxidos/hidróxidos de Fe<sup>3+</sup> formados capturan As<sup>5+</sup> mediante procesos de precipitación y/o adsorción, contribuyendo a la eliminación del contaminante presente en el medio. En resumen, este estudio ha brindado información significativa sobre los factores que influyen en la remoción de arsénico en agua utilizando columnas rellenas de ZVI. Estas conclusiones resultan valiosas para mejorar la comprensión del proceso de remediación de aguas contaminadas con arsénico.



**Figura 1.** Superficie de respuesta de la remoción de As<sup>5+</sup> en función del TRH y el pH.

<sup>1</sup>Dhar R, Zheng Y, Rubenstone J, Van Geen A, Analytica Chimica Acta, 526 (2004).203.

<sup>2</sup>Triszcz J, Porta A, García FS, Chem. Eng. J, 150 (2009) 431.

## Nueva estrategia para la cuantificación conjunta de Cr(VI) y Fe(II), mediante colorimetría y análisis multivariado.

**Mosqueira, Sofía Lucrecia<sup>1\*</sup>, García Einschlag, Fernando Sebastian<sup>1</sup>**

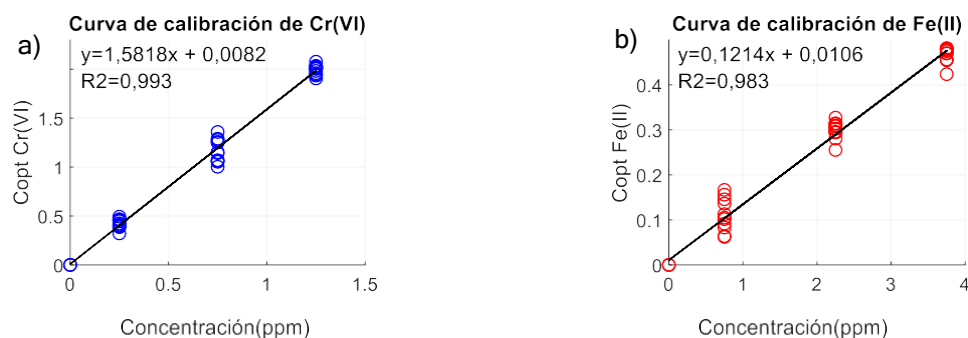
<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata- CONICET, 64 y 120 s/n, La Plata, Buenos Aires, País, 1900

\* e-mail: sofiamosqueira@inifta.unlp.edu.ar

En los últimos años, la técnica denominada “Hierro Cero-Valente” (ZVI) ha recibido especial atención como una de las tecnologías innovadoras para la remoción de contaminantes en agua<sup>1</sup>. En la actualidad nuestro grupo de investigación estudia la remoción de Cr<sup>6+</sup> por medio de columnas rellenas con ZVI operadas en modo continuo con el objetivo de desarrollar modelos matemáticos capaces de predecir el comportamiento del sistema. En este contexto se desarrolló un método espectroscópico basado en el uso de los reactivos colorimétricos 1,6-difenilcarbazida y o-fenantrolina, que emplea análisis multivariado para resolver las contribuciones a la absorbancia debidas a cada analito. Este método permite determinar simultáneamente las concentraciones de Cr<sup>6+</sup> y Fe<sup>2+</sup> y además evita que ambos analitos reaccionen entre sí. Para determinar la concentración de cromo a la salida de las columnas se añadió o-fenantrolina, dado que forma rápidamente un complejo estable con Fe<sup>2+</sup> y de esta manera se evita que actúe como reductor del Cr<sup>6+</sup>, además se agregó una solución complejante (1,6-difenilcarbazida) que reacciona con Cr<sup>6+</sup>. De esta forma se obtuvo una mezcla de reactivos colorimétricos cuyo espectro fue analizado mediante la resolución multivariada de curvas<sup>2</sup> (MCR) para determinar las concentraciones de los dos analitos de manera simultánea.

En el presente trabajo, se prepararon patrones de concentraciones conocidas de hierro (0-3,75 ppm), cromo (0-1,25 ppm) y mezclas (Cr+Fe) con diferentes proporciones de estas especies. Los espectros registrados para las cuarenta y cinco soluciones empleadas se procesaron a través del algoritmo MCR-ALS.

Los resultados muestran que el método desarrollado es adecuado para cuantificar simultáneamente cromo y hierro, ya que se observan buenas tendencias lineales entre las concentraciones estimadas luego de aplicar MCR y las concentraciones en los correspondientes patrones que incluyen mezclas de ambos analitos (Figura 1 a y b). Por otro lado, el método se validó por medio del análisis de los espectros de 11 mezclas problema, es decir independientes del conjunto de patrones de calibración. Cabe destacar que los errores en las concentraciones estimadas para las 11 muestras problema fueron, en todos los casos, menores al 5%.



**Figura 1.** a) Curva de calibración de Cr<sup>6+</sup> y b) Curva de calibración de Fe<sup>2+</sup>.

<sup>1</sup> Liu Y, Wang J, Sci. Total Environ, 671(2019)388.

<sup>2</sup> Rutan S, De Juan A, Tauler R, Comprehensive Chemometrics, 2(2009)249.

## ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA LIXIVIACIÓN DEL COBRE A PARTIR DE RAE, MODELADO CON SOFTWARE EXPERIMENTAL

**Ivana M. Orozco<sup>a\*</sup>, Virginia Quiroga<sup>a</sup>, Lorena García<sup>a</sup>, Claudia Salem<sup>a</sup>, Franklin Gaspar<sup>a</sup>, Mauro Salas<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Instituto de Investigaciones Mineras (IIM), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador General San Martín 1109 Oeste, San Juan, Argentina, CP 5400

\*email: iorozco@unsj.edu.ar

El cobre es un metal que presenta infinitudes de usos y aplicaciones gracias a su alta conductividad, ductilidad y maleabilidad. Esto hace que el estudio de su extracción sea atractivo. La obtención del cobre generalmente se realiza desde compuestos mineralógicos. Pero, existe actualmente una corriente de desarrollo de nuevas tecnologías en los diferentes procesos de beneficios metalúrgicos para combinarlos con la obtención de cobre desde, por ejemplo, los residuos electrónicos (computadoras, celulares y muchos otros dispositivos tecnológicos en desuso).

El procesamiento del tratamiento de residuos es muy similar al empleado en los minerales: reducción de tamaño de partícula, separación, concentración de los elementos de interés y refinación. En este trabajo se plantea establecer una serie de procesos metalúrgicos que conforman las etapas para la obtención y recuperación de cobre, a partir de los residuos de tarjetas de circuitos integrados de los aparatos eléctricos y electrónicos. Conjuntamente, mediante métodos hidrometalúrgicos se determinará las condiciones óptimas para las cuales el cobre se disuelve selectivamente de los citados residuos.

Para lograr lixiviar el cobre se planteó procesos previos de reducción de tamaños y etapas de preconcentración como clasificación y separación de materiales. Reducción de tamaño de la porción con contenido metálica, tamizaje para la clasificación granulométrica del material. Separación magnética para obtener metales ferrosos de no ferrosos. Finalmente, lixiviación ácida con soluciones de ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y oxígeno a diferentes concentraciones. El procesamiento de estos residuos electrónicos presenta muchos beneficios ambientales, dado que permite recuperar elementos que vuelven al ciclo productivo. En base al análisis desarrollado anteriormente se plantea un estudio de variables utilizando el software Diseño-Expert seleccionando una región de operatividad para las variables de lixiviación. Entonces se trabajó con selección de factores significativos se llevó a cabo mediante la utilización de un diseño factorial reducido. Las variables; temperaturas, concentración del agente lixivante y tiempos de lixiviación se optimizaron un diseño Box-Behnken ( $R^2=0,95$ ).

La composición química de cada una de las etapas se determinó realizando un ataque de la muestra mediante digestión con distintos ácidos y posteriormente se estableció la concentración de la solución utilizando las técnicas de espectrometrías de absorción atómica (AA), en un equipo Perkin Elmer AA 100 y de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), equipo Perkin Elmer 7300 DV.

**Palabras clave:** modelado, cobre, lixiviación, diseño experimental.

<sup>1</sup>Veit H. M., Bernardes A. M., Ferreira J. Z., Soares J. A. Tenório, Malfatti C. F. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Campus do Vale. 2006.

<sup>2</sup>Luda M. P. Recycling of Printed Circuit Boards. Integrated Waste Management. Volume II. doi: ISBN 978-953-307-447-4. 2011.

<sup>3</sup>J. Cui, & L. Zhang. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review Journal of Hazardous Materials. Journal of Hazardous Materials, 158, 228-256. 2008.

<sup>4</sup>R. Widmer, H. Oswald-Krapf, D. Sinha-Khetriwal, M. Schnellmann, & H. Böni. Global perspectives on e-waste. ELSEVIER, 436 – 458. 2005.

<sup>5</sup>Diseño de experimentos. Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación. Segunda Edición Robert O. Kuehl. The University of Arizona, 2000.

<sup>6</sup>Zeljko, K., Korac, M., & Ranitovic, M. Hydrometallurgical Process for Extraction of Metals from Electronic Waste – Part II: Development of the Processes for the Recovery of Copper from Printed Circuit Boards (PWB). Serbia: Association of Metallurgical Engineers of Serbia. 2011.

## Identificación química objetiva de petróleos no convencionales mediante “*huellas dactilares*” cromatográficas y quimiometría

**Juan M. Padró<sup>a,\*</sup>, Silvana Azcarate<sup>b</sup>, Clara Smal<sup>a</sup>, Isabel N. Vega<sup>a</sup>, Ignacio Cuneo<sup>c</sup>, Cecilia B. Castells<sup>d</sup>, Mariano E. Garrido<sup>e</sup>**

<sup>a</sup> YPF TECNOLOGÍA S. A., Av. Del Petróleo s/n (entre 129 y 143), Berisso, Argentina.

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias de La Tierra y Ambientales de La Pampa, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

<sup>c</sup> YPF Vicepresidencia No Convencional, Talero 360, Ciudad de Neuquén, Argentina.

<sup>d</sup> Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Calles 47 y 115 La Plata, Bs. As., Argentina.

<sup>e</sup> INQUISUR, Universidad Nacional del SUR (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina.

\* e-mail: [juan.padro@ypftecnologia.com](mailto:juan.padro@ypftecnologia.com)

Los petróleos crudos son mezclas complejas que pueden contener de cientos a miles de compuestos. Aunque los petróleos crudos de diferentes lugares tienen ciertas características distinguibles, esta información puede volverse más difícil de leer en mezclas. Por ello, la clasificación del crudo y sus derivados es de gran interés industrial. Los métodos cromatográficos como capa fina (TLC), de líquidos (HPLC) y de gases (GC) son los más utilizados en el análisis de petróleo/combustible<sup>1</sup>. Las señales obtenidas proveen información detallada sobre la composición química de cada clase de hidrocarburos presentes, la llamada huella dactilar. La toma de huellas dactilares con procesamiento de datos multivariado representa un procedimiento de evaluación rápido y objetivo, donde se utiliza todo el perfil cromatográfico. En este sentido, las técnicas quimiométricas permiten una reducción significativa de la dimensionalidad de los datos y una mejor interpretación de estos, y se han implementado con éxito para lograr la discriminación y clasificación de muestras de crudo o derivados mediante análisis de componentes principales (PCA), análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales (PLS-DA), entre otros.

Este estudio tiene como objetivo utilizar las huellas dactilares para llevar a cabo la clasificación, con la ayuda de técnicas quimiométricas, de distintas muestras de petróleo no convencionales (NoC). Para ello, se colectaron un total de 97 muestras de petróleos crudos, provenientes del Yacimiento Vaca Muerta, de diverso nivel de navegación y origen geográfico. Se obtuvieron los perfiles cromatográficos de las muestras seleccionadas por cromatografía de gases con detección de ionización a la llama (GC-FID). Se estudió el perfil de compuestos saturados y aromáticos obtenido aplicando: limpieza de datos mediante la corrección de la línea de base, alineación y normalización del tiempo de retención, exploración de los datos mediante un PCA con la finalidad de visualizar la presencia de agrupamientos de similar comportamiento entre las muestras. Para el proceso de clasificación se realizó un PLS-DA para la selección de las variables con importancia en la proyección (VIPs). Así, se seleccionó un grupo reducido de variables con potencial para su diferenciación. Los diferentes modelos de pruebas se construyeron a partir de un conjunto de entrenamiento de muestras. Para comprobar el desempeño y minimizar ajustes, se realizó la validación a partir de conjuntos de muestras independientes. Se establecieron modelos de clasificación robustos capaces de diferenciar las muestras según su nivel de navegación y origen geográfico. La sensibilidad y selectividad obtenidas en las etapas de entrenamiento y validación fueron iguales a 1; los modelos no presentaron errores de clasificación por lo que pueden ser potencialmente aplicados para discriminar/clasificar las muestras de petróleo NoC según sus características de origen y nivel de navegación, asimismo permitiría predecir o resolver, por ejemplo, problemas de deposición de parafinas y la importancia que esto tiene en la operación.

<sup>1</sup>Vanini G, Pereira VB, Romão W, Gomes AO, Oliveira LMSL, Días JCM, Azevedo DA, Microchem. J., 137 (2018), 111.  
Agradecimientos: Quiero agradecer a todos los partícipes que de forma directa ayudaron a que se lleven a cabo la totalidad de las mediciones experimentales. C. Maceroni; M. Luna; J. Botto; S. Orduna; V. López; H. Goitea Semeco; K. Irvicelli; I. Loyza; R. Panno y N. Santillan.

## Evaluación de algoritmo SIMCA para detección de adulterantes en jugos de arándanos con datos espectroscópicos modulados por pH

**Ariana P. Pagani, Gonzalo Camargo, Gabriela A. Ibañez**

Instituto de Química Rosario (CONICET-UNR), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas,  
Universidad Nacional de Rosario, 2000 Rosario, Santa Fe, Argentina.  
e-mail: [apagani@fbioyf.unr.edu.ar](mailto:apagani@fbioyf.unr.edu.ar)

El arándano es un fruto con un alto contenido de antocianinas, un glucósido flavonoide muy soluble en agua, intensamente coloreado, pudiendo variar de azul, violeta a púrpura, de acuerdo al pH del medio acuoso en que se encuentran. El pH tiene efecto en la estructura y la estabilidad de las antocianinas, y la acidez tiene un efecto protector sobre la molécula. El interés en estos pigmentos se ha intensificado gracias a sus posibles efectos terapéuticos y benéficos, dentro de los cuales se encuentran reducción de las enfermedades coronarias, cáncer, diabetes; a sus efectos antiinflamatorios y mejoramiento de la agudeza visual y comportamiento cognitivo.

Los jugos de arándanos suelen ser objeto de adulteraciones intencionales adicionando ingredientes sustitutos más baratos y de menor calidad con fines especialmente económicos, estando por debajo de las exigencias mínimas que garantizan su eficacia terapéutica o pudiendo afectar la salud de los consumidores.

En este trabajo se plantea el empleo de datos multivías para realizar un análisis cualitativo de jugos de arándanos comerciales, mediante la obtención de datos de segundo orden, empleando señales espectroscópicas moduladas por un gradiente de pH. Para la recolección de los datos espectrales se empleó un espectrofotómetro con detector de arreglo diodos y el gradiente de pH se generó mediante un sistema de inyección de flujo. Para llevar a cabo el análisis cualitativo, los datos de organizaron en vectores y se modelaron con el algoritmo SIMCA<sup>1</sup> (por *soft independent modelling of class analogies*), un método de modelado de clases que se basa en componentes principales, usando la interfaz gráfica ddSIMCA-GUI. En una primera etapa, se utilizaron arándanos comerciales adquiridos en la ciudad de Rosario provenientes de distintas regiones del país como base de datos. Los arándanos fueron triturados, homogeneizados y extraídos con metanol. El extracto se llevó a volumen final con HCl. La muestra ácida se impulsó con una bomba peristáltica a bajo caudal, y tras la inyección de un bolo alcalino de borato de sodio, se registraron espectros UV-VIS de 380 nm a 700 nm durante 800 segundos cada 5 segundos, empleando una celda de flujo ubicada en el espectrofotómetro. En la construcción del modelo SIMCA, se utilizó un conjunto de extractos de arándanos puros para llevar a cabo el entrenamiento. Posteriormente, se analizaron muestras de validación utilizando tanto extractos de arándanos puros como un set de extractos adulterados con diversos colorantes, como rojo amaranto y betalaina proveniente de extracto de remolacha, a fin de evaluar la capacidad predictiva del método propuesto. Finalmente se analizaron jugos de arándanos comerciales, conjuntamente con jugos intencionalmente adulterados.

El modelo desarrollado empleando datos espectrales en función del pH combinado con SIMCA posibilitó clasificar de manera confiable y precisa, a partir sus parámetros estadísticos, las muestras analizadas, detectando la adulteración de muestras de jugos de arándanos.

<sup>1</sup> Zontov Y, Rodionova OY, Kucheryavskiy SV, Pomerantsev AL, Chemometr Intell Lab Syst, 167 (2017) 23.

## Análisis quimiométrico exploratorio y no-supervisado sobre datos de monitoreos de material particulado MP<sub>10</sub> en el área portuaria e industrial de Bahía Blanca

**Palenzona Manuela\*, Garrido Mariano, Domini Claudia, Pereyra Marcelo**

Instituto de Química Del Sur (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000

\* e-mail: manuelapalenzona@gmail.com.ar

Los resultados de los monitoreos de material particulado atmosférico, fracción respirable (MP<sub>10</sub>) mantenidos en continuo en el área portuaria e industrial de Bahía Blanca, indican que, en términos de concentración gravimétrica, se ha superado históricamente las normas de calidad de aire, tanto para 24 horas como para 1 año de exposición<sup>1</sup>. Adicionalmente, se ha evidenciado la presencia de elementos químicos, metales y metaloides, en muestras de MP<sub>10</sub>, que pueden representar un potencial riesgo ecológico o para la salud de la población expuesta<sup>2</sup>. Es importante señalar, que la composición del material particulado atmosférico depende de varios factores, entre los cuales se encuentran las fuentes de emisión, la distancia a las mismas, el sitio de muestreo y las condiciones meteorológicas, como, por ejemplo, las direcciones predominantes del viento, el tipo, y la frecuencia<sup>3</sup>. Teniendo en consideración que estos últimos factores pueden variar según la estación y época del año, en el presente estudio se aplicaron diferentes técnicas quimiométricas no-supervisadas<sup>4</sup>, con el objetivo de identificar diferentes orígenes y/o tendencias de diversos elementos químicos constituyentes del PM<sub>10</sub> (10 elementos potencialmente peligrosos, PHE's). Las determinaciones analíticas se realizaron en 112 muestras de MP<sub>10</sub> colectadas en 84 campañas de 24 h de toma de muestra, realizadas simultáneamente en dos sitios del área portuaria e industrial de la localidad de Bahía Blanca, durante el período entre octubre de 2013 y julio de 2014. La toma de muestra se realizó siguiendo las recomendaciones establecidas por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU<sup>5</sup>. Las metodologías analíticas utilizadas para los análisis químicos de PHE's se basaron en la aplicación de técnicas de espectrometría óptica y de masas con plasma acoplado inductivamente, con previa digestión ácida de las muestras colectadas<sup>6</sup>. Los resultados obtenidos evidenciaron diferencias estadísticamente significativas en la concentración de PHE's entre estaciones del año para ambos sitios, siendo el sitio ubicado en la zona portuaria el que evidenció mayor variabilidad estacional ( $p < 0,05$ ). La evaluación de la serie temporal de los datos, aplicando la prueba de hipótesis de Mann-Kendall, demostró que durante el período de tiempo estudiado, las tendencias crecientes se registraron en el sitio ubicado en la zona portuaria y correspondieron a elementos químicos asociados a emisiones del sector de generación de energía termoeléctrica (V, Ni, SO<sub>2</sub><sup>+</sup> y NO<sup>-</sup>), mientras que en el sitio ubicado en zona industrial las tendencias fueron decrecientes ( $p < 0,05$ ). Finalmente, los resultados obtenidos con el análisis multivariado (Análisis de Componentes Principales con rotación VARIMAX) permitieron identificar las siguientes fuentes de contribución de PM<sub>10</sub> asociadas a dirección y velocidad del viento: a) Origen geológico natural asignable a la erosión del suelo por el viento, b) Origen antrópico asociado a la fabricación de baterías de Pb, y c) Origen natural asociado al aerosol marino.

<sup>1</sup> Pagani, M. Pereyra M.T., y col. Libro de Actas de PROIMCA, Univ. Tec. Nac., 275-290. 2015.

<sup>2</sup> Morales Del Mastro, A. M. Tesis doctoral. Universidad Nacional de San Martín. (2018).

<sup>3</sup> Mijić, Z., Stojić, A., Perišić, M., Rajšić, S., Tasić, M., Radenković, M., & Joksić, J. (2010). *Atmospheric Environment*, 44(30), 3630-3637.

<sup>4</sup> Hanrahan, G. (2008). *Environmental chemometrics: principles and modern applications*. CRC Press.

<sup>5</sup> EPA (2003). *Compendium Methods*. US EPA Cincinnati.

<sup>6</sup> Del Mastro, A. M., Londonio, A., Rebagliati, R. J., Pereyra, M., Dawidowski, L., Gómez, D., & Smichowski, P. (2015). Plasma-based techniques applied to the determination of 17 elements in partitioned top soils. *Microchemical Journal*, 123, 224-229.

## YODACIÓN DE LA SAL DE MESA

### Determinación cuantitativa de $\text{KIO}_3$ en sales comerciales

**Pereira, Walter D.**<sup>a\*</sup>; Nieves, Mauro G.<sup>a</sup>; Avila, Graciela N.<sup>a</sup>, Arroyo, Julio C.<sup>a</sup>; Britos, María L.<sup>a</sup>; Retamozo, Andrés E.<sup>a</sup>; Rolón, Efraín J. A.<sup>a</sup>; Tolaba, Mario A.<sup>a</sup>; Tolaba, Fiorella A.<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>. Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina 4400

\* walterpereira524@gmail.com

**Introducción:** El yodato es un micronutriente esencial para la biosíntesis de hormonas tiroideas producidas por la glándula tiroides. Estas hormonas desempeñan un papel fundamental en la regulación del metabolismo, el sistema cardiovascular y el desarrollo cognitivo y neurológico, entre otras funciones fisiológicas. La deficiencia de yodo conduce principalmente a un trastorno tiroideo conocido como *bocio*, caracterizado por la inflamación de la glándula tiroides. Esto resulta en una disminución en la producción de hormonas tiroideas, lo que a su vez afecta negativamente las funciones metabólicas en adultos y las funciones neurológicas en niños<sup>3</sup>. En regiones como Salta, donde el consumo de alimentos ricos en yodo es escaso, se ha observado una alta prevalencia de bocio endémico y retraso mental. La ley nacional 17259/67 establece la obligatoriedad de la yodación de la sal. Según las normas CODEX<sup>1</sup> para la calidad alimentaria, en el Art. 1272 la concentración de yodato en la sal debe ser entre 20 a 40 ppm.

En este trabajo, se realizaron análisis cuantitativos de cuatro tipos de sales comerciales con el objetivo de verificar si cumplen o no con los niveles de concentración de yodato de potasio establecidos por la legislación vigente.

**Método experimental:** Se analizaron 4 marcas de sales comerciales. Para esto se prepararon soluciones acuosas pesando aproximadamente 50,0000 g de cada sal y aforando a 250,00 mL, por duplicado. Se realizó la determinación cuantitativa de  $\text{KIO}_3$  mediante titulaciones volumétricas redox (Yodometría), utilizando como patrón primario,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (s), "Cicarelli p.a." y almidón 1% como indicador tomando alícuotas de 10 mL para cada muestra.

**Resultados:** Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Marca	Límites de concentraciones aceptadas (ppm)	Concentración de $\text{KIO}_3$ (ppm)	Porcentaje relativo del exceso de $\text{KIO}_3$
Celusal	20 a 40	$64.2 \pm 0.4$	92%
S y P		$102.3 \pm 0.5$	207%
Salvitam		$100.4 \pm 0.5$	201%
Sal del Himalaya		$108.8 \pm 0.4$	226%

**Conclusiones:** Los resultados obtenidos revelan que todos los productos analizados presentan yodato de potasio en su composición, pero no cumplen con los parámetros establecidos por la legislación vigente debido a que superan ampliamente el valor máximo permitido por las normas CODEX. Según estudios realizados<sup>2</sup> el consumo de dosis elevadas de yodo puede ocasionar algunos de los mismos síntomas que la deficiencia de yodo.

1. NORMA DEL CODEX PARA LA SAL DE CALIDAD ALIMENTARIA. (Rev. 1-1997, Enmienda 1 - 1999)

2. El Yodo y la Salud - Boletín oficial Saint Panam 117(6) 1994

3. Jorge P. Salvaneschi, Jerónimo García. El bocio endémico en la República Argentina. Antecedentes, extensión y magnitud de la endemia, antes y después del empleo de la sal enriquecida con yodo.

## “CROMATOGRFÍA MICELAR Y HERRAMIENTAS QUIMIOMÉTRICAS APLICADAS A LA EVALUACIÓN DE PARÁMETROS MOLECULARES INFLUYENTES EN LA PERMEABILIDAD CELULAR DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS”

**Ramirez, Daniela A.<sup>a,b</sup>; Luco, Juan M.<sup>c</sup>; Camargo, Alejandra B.<sup>a,b\*</sup>**

<sup>a</sup> Grupo de Cromatografía para Agroalimentos, IBAM CCT Mendoza, Argentina, 5507

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina

<sup>c</sup> INQUISAL, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL, San Luis, Argentina(5700)

\* e-mail: acamargo@fca.uncu.edu.ar

La cromatografía micelar que se caracteriza por el uso de fases móviles que contienen algún surfactante en una proporción que supera la concentración micelar crítica (CMC), proporciona un entorno que experimentalmente reproduce el ambiente dinámico en el cual el compuesto de interés se encontraría frente a biomembranas<sup>1</sup>. La información resultante de los parámetros cromatográficos obtenidos de las biomoléculas de interés empleando cromatografía micelar, se usa para realizar estudios denominados Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) permitiendo obtener un modelo replicable de los procesos biológicos implicados en la biodisponibilidad de compuestos orgánicos<sup>2,3</sup>. Así el objetivo del presente trabajo fue la construcción de modelos de relaciones actividad-estructura cuantitativa (QSAR) para estudiar las interacciones implicadas en los procesos de bioreparto de compuestos bioactivos de origen vegetal. Para ello se analizaron los factores de capacidad cromatográfica ( $\log k'$  (MLC)) para 28 compuestos organoazufrados presentes en ajo y sub-productos, y en paralelo, se calcularon diferentes descriptores moleculares para caracterizar a los analitos bajo estudio. Se evaluó en primer lugar la capacidad de la fase MLC en la determinación de la lipofilicidad de los compuestos evaluados. De esto se derivaron varias relaciones cuantitativas estructura-retención (QSRR) a partir de la exploración de interacciones intermoleculares fundamentales que gobiernan la retención de compuestos. Como era de esperar, las propiedades hidrofóbicas resultaron de primordial importancia para la retención de estos compuestos en la fase MLC. A su vez, descriptores de tipo geométricos y conformacionales, en donde la extensión de las moléculas, la polarizabilidad y la forma tridimensional mostraron incidencia en las interacciones OSC-MLC. También se estudió la capacidad de la fase MLC para evaluar parámetros ADME de los OSCs de interés utilizando datos in silico (SwissADME y preADMET web servers). La absorción gastrointestinal humana (HIA) se investigó mediante modelos QSAR, utilizando varios enfoques quimiométricos. Un modelo no lineal mostró ser el adecuado para estos compuestos en relación a su capacidad de permeación en esta barrera biológica explicando su comportamiento por las interacciones de tipo MLC. En líneas generales, los compuestos polisulfurados presentaron una mayor retención empleando cromatografía MLC, y, en consecuencia, una mayor capacidad de permeación, que se asoció principalmente con interacciones lipofílicas / geométricas. Por el contrario, los OSCs ionizables mostraron una menor capacidad de permeación como resultado de diferentes interacciones membrana-analito.

<sup>1</sup> Rambla-Alegre, M. Basic Principles of MLC. *Chromatography Research International* **2012**, 1-6 (2012).

<sup>2</sup> Escuder-Gilbert, L., Martínez-Pla, J. J., Sagrado, S., Villanueva-Camañas, R. M. & Medina-Hernández, M. J. Biopartitioning micellar separation methods: Modelling drug absorption. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* vol. 797 21-35 Preprint at [https://doi.org/10.1016/S1570-0232\(03\)00606-8](https://doi.org/10.1016/S1570-0232(03)00606-8) (2003).

<sup>3</sup> Medina-Hernández, M. J. & Hernández, H. *Biopartitioning micellar chromatography: an in vitro technique for*. *Journal of Chromatography B* vol. 753 [www.elsevier.com/locate/chromb](http://www.elsevier.com/locate/chromb) (2001).



## Cromatografía Monolítica y Modelos QSAR en la Evaluación de las Interacciones entre Inhibidores Funcionales de la Esfingomielinasa Ácida y Fosfolípidos Inmovilizados

D. A. Ramirez<sup>a</sup>, A.B. Camargo<sup>a</sup>, Juan M. Luco<sup>b\*</sup>

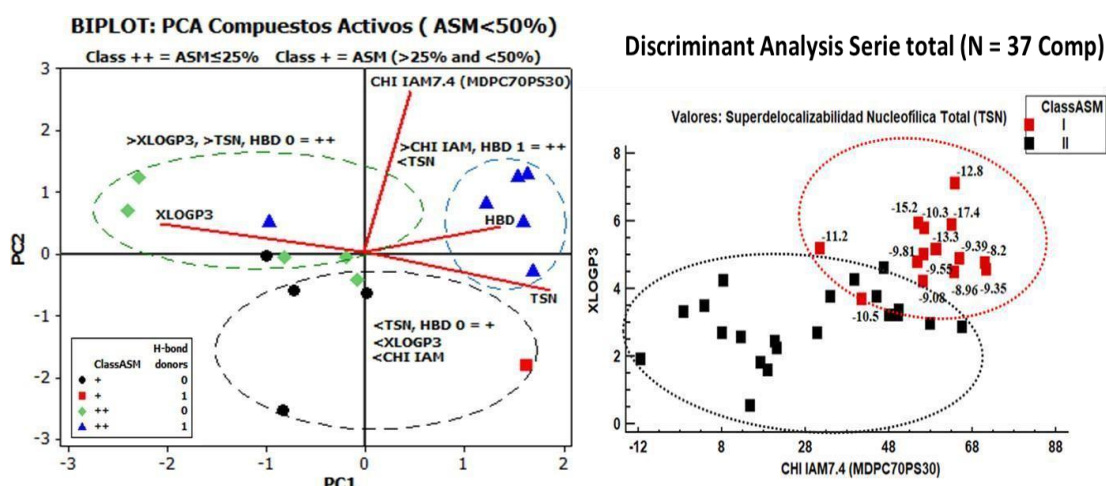
<sup>a</sup>Facultad de Ciencias Agrarias, UNCuyo, Luján de Cuyo, Mendoza, Argentina (5505)

<sup>b</sup>INQUISAL, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL, San Luis, Argentina(5700)

\*E-mail: jmluco@unsl.edu.ar

Los inhibidores funcionales de la esfingomielinasa ácida (FIASMAS) son compuestos que inhiben de manera indirecta/funcional a dicha enzima (ASMa) y presentan importantes aplicaciones terapéuticas al modular el equilibrio entre la apoptosis y la proliferación celular.<sup>1</sup>

El presente estudio de relaciones actividad estructura cuantitativa (QSAR) se basó en el análisis de 37 compuestos, clasificados según su actividad FIASMA reportada en **Clase I** (activos, actividad residual de ASMa  $\leq 50\%$ ) y **Clase II** (inactivos o muy débiles, actividad residual de ASMa  $> 50\%$ )<sup>2</sup>. Como variables predictoras se emplearon los índices de hidrofobicidad cromatográfica (CHI-IAM) determinados por Zhao et. al<sup>3</sup>, los cuales fueron obtenidos usando columnas monolíticas funcionalizadas con fosfolípidos mixtos y fases móviles a pH 7.4. Además, se calcularon diversos descriptores mecano-cuánticos y fisicoquímicos para ampliar la caracterización de los compuestos y, por ende, lograr una mayor comprensión de los factores moleculares involucrados en el proceso de inhibición de la ASMa. Los modelos de QSAR se construyeron mediante el uso de diversas técnicas de clasificación multivariante. La aplicación de un análisis discriminante lineal (LDA) usando tres variables, tales como el índice cromatográfico CHI-IAM(MDPC70PS30), monolito formado por la polimerización de 70% de MDPC (metacrilato de dialquil fosfatidilcolina) con 30% de PS (fosfatidilserina), el coeficiente de partición octanol-agua calculado (XLOGP3), y el descriptor mecano-cuántico Superdelocalizabilidad Nucleofílica Total (TSN), resultó en un modelo con un **91.9%** de clasificación total correcta (**93.8%** Clase I y **90.5%** Clase II) con un P-value  $< 0.0001$ . Idénticos resultados se obtuvieron luego del uso de validación cruzada (**91.9%**). El análisis de componentes principales (PCA) aplicado sólo al grupo de compuestos activos resultó muy interesante para la identificación de los factores moleculares claves en la inhibición de la ASMa. Este estudio refleja de manera inequívoca el potencial de la cromatografía monolítica cuando se emplea en investigaciones de QSAR.



<sup>1</sup>Le Corre P, Loas G., J Clin Pharm Ther. 46(5), (2021) 1213-1219.

<sup>2</sup>Kornhuber, J., Muehlbacher, M., Trapp, S., Pechmann, S., Friedl, A., Reichel, M, *PLoS ONE* 8, (2011) 1-13.

<sup>3</sup>Zhao X, Chen W, Liu Z, Guo J, Zhou Z, Crommen J, Moaddel R, Jiang Z., *J Chromatogr A*. 1367 (2014) 99-108.

## Autenticación de vinos generosos con DOP mediante huella espectral UV-vis combinada con un nuevo algoritmo quimiométrico de clasificación jerárquica

**Rocío Ríos-Reina<sup>a\*</sup>, Silvana M Azcarate<sup>b</sup>, Jose Camiña<sup>b</sup>, M Pilar Segura-Borrego<sup>a</sup>, Raquel M Callejón<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Área de Nutrición y Bromatología, Fac. Farmacia, Univ. Sevilla, C/P. García González no. 2, Sevilla, Spain, E-41012.

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, and Instituto de Ciencias de La Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Av. Uruguay 151 (6300) Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

\* e-mail: rrios5@us.es

Los vinos generosos españoles con Denominación de Origen Protegida (DOP) son auténticas joyas enológicas que representan la tradición, la historia y la excelencia vitivinícola de España, encontrándose 4 DOP ('Condado de Huelva', 'Jerez-Xérès- Sherry', 'Sanlúcar de Barrameda', y 'Montilla-Moriles'), así como distintos tipos según su crianza (Fino y Manzanilla, Olorosos, y Amontillados y Palo Cortados), existiendo a su vez variaciones tanto por su método de producción y crianza como por su DOP, lo cual añade una dimensión adicional de diversidad y características únicas que dificultan su diferenciación. Además, estos vinos alcanzan precios elevados debido a su excelencia, largo envejecimiento y elevado costo de producción, lo cual los convierte en objetivo de fraudes, radicando ahí la importancia y necesidad de establecer un método sólido para salvaguardar su autenticidad. La complejidad de estos vinos plantea un desafío para su control, ya que su caracterización abarca una amplia gama de parámetros fisicoquímicos y sensoriales, analizados comúnmente a través de métodos analíticos convencionales lentos y costosos. Por ello, en la actualidad se buscan nuevos métodos adaptados a tecnologías emergentes, que proporcionen un análisis rápido, sencillo y económico garantizando su genuinidad. Así, las técnicas espectroscópicas combinadas con técnicas quimiométricas han demostrado ser útiles<sup>1,2</sup>, destacando UV-vis como una de las más sencillas y económicas capaz de proporcionar resultados satisfactorios para la clasificación de vinagres de las mismas DOPs<sup>3</sup>. En este contexto, y dada la escasez de referencias sobre la huella espectral estos vinos, este estudio propuso realizar la autenticación de estos vinos generosos según su DOP y tipo, mediante la combinación de su huella distintiva de UV-vis con un nuevo algoritmo quimiométrico de generación de modelos de clasificación jerárquicos llamado "ahimbu"<sup>4</sup>. Los resultados mostraron como el uso de un modelo jerárquico de clasificación mejoraba los resultados con respecto a la aplicación de un único modelo, así como que el uso del nuevo generador automático "ahimbu" permitió crear la mejor estructura de clasificación, seleccionando el mejor orden de los distintos niveles o nodos, de forma rápida y sencilla, y ofreciendo resultados similares a los de un enfoque manual en un menor tiempo y esfuerzo.

<sup>1</sup>Ríos-Reina R, Callejón RM, Savorani F, Amigo JM, Cocchi M, Talanta, 198 (2019) 560-572.

<sup>2</sup>Azcarate SM, De Araújo Gomes A, Alcaraz MR, Ugulino De Araújo MC, Camiña JM, Goicoechea HC, Food Chemistry, 184 (2015) 214-219.

<sup>3</sup>Ríos-Reina R, Caballero D, Azcarate SM, García-González DL, Callejón RM, Amigo JM, Chemosensors, 9 (2021) 296.

<sup>4</sup>Marchi L, Krylov I, Roginski RT, Wise B, Di Donato F, Nieto-Ortega S, Pereira JFQ, Bro R, Journal of Chemometrics, 36 (2022) 3455.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) y Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía, dentro del Programa Operativo FEDER 2014-2020, ref. P-2021/1638 US-1380830, Universidad de Sevilla.

## ANÁLISIS DE PARÁMETROS DE EXTRACCIÓN Y CUANTIFICACIÓN POR HPLC PARA LA DETERMINACIÓN DE AFLATOXINAS TOTALES EN PISTACHOS

**MG. Ing. RODRIGUEZ Ana M.** <sup>(1)</sup>, Ing. GUTIERREZ Aida R. <sup>(1)</sup>,  
Lic. SUERO Eduardo <sup>(1)</sup>, MG. Ing. GIMENEZ, Myriam <sup>(1)</sup>, Ing. SIERRA Ricardo <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto de Ingeniería Química- LAPRIQ- Facultad de Ingeniería - UNSJ-San Juan-Argentina  
\* e-mail: arodri@unsj.edu.ar - agutierrez@unsj.edu.ar

El objetivo de este trabajo es realizar la Validación del método analítico de cuantificación de Aflatoxinas totales (G1, G2, B2, B1), en pistacho seco por HPLC- DFL.

Se efectúa el conjunto de determinaciones y estudios estadísticos necesarios para conseguir el aseguramiento de la calidad de los resultados de análisis de las Aflatoxinas totales (G1, G2, B2, B1), en matriz pistacho, estudiando la influencia de las diferentes variables del proceso para poder establecer la Validación del método de ensayo. Contar con Certificados de Análisis con respaldo internacional implica contar con la acreditación de la Norma ISO 17025, específica para laboratorios de ensayo. Ante el organismo de acreditación de Argentina único ente autorizado para acreditar esta Norma, llamada aquí IRAM 301-ISO/IEC 17025. La validación de cada método analítico, especialmente si es método propio, supone un complejo diseño experimental para la determinación estadística de los parámetros que constituyen el aseguramiento de la calidad de la técnica bajo estudio. La validación es un procedimiento para demostrar científicamente por medio de estudios de laboratorio, que un método analítico tiene las características de desempeño adecuadas para cumplir con los requerimientos de las aplicaciones analíticas establecidas.

El método analítico de cuantificación de Aflatoxinas totales (G1, G2, B2, B1) que se valida, en matriz pistacho seco por HPLC- DFL tiene 2 etapas principales que son la extracción de las toxinas del fruto de pistacho y luego la cuantificación por HPLC-FD. El estudio de las variables para este método se resume en la determinación del límite de detección, límite de cuantificación, curva de calibración exactitud y robustez del método analítico. Dentro de los parámetros analíticos de extracción y cuantificación se informan los siguientes:

	<b>Afla. G2</b>	<b>Afla. G1</b>	<b>Afla. B2</b>	<b>Afla. B1</b>
<b>Tiempo de retención Tr</b>	5.69	7.24	9.04	11.71
<b>Ancho de banda Wb</b>	24,35	27.04	31.47	36.85
<b>Número de platos NPTE</b>	3140,84	4096,56	4791,60	5752,22
<b>Altura de platos HETP</b>	0,046	0,039	0,034	0,023
<b>Resolución</b>	Afl G2-Afl G1	Afl G1-Afl B2	Afl B2 – Afl B1	
	1,1	1,0	1,3	
<b>Linealidad R<sup>2</sup></b>	0,9993	0,9898	0,9929	0,9999
<b>Índice de recuperación</b>	0,97	0,91	0,84	0,66
<b>Robustez CV &lt; 1,5</b>	0,2	0,2	0,2	0,2

Se espera, de esta manera, poder responder a las expectativas de los productores de pistacho de la provincia de San Juan, quienes necesitan exportar sus productos con un Certificado de Análisis reconocido a nivel internacional en determinación de aflatoxinas.

Palabras claves: Aflatoxinas B1, B2, G1, G2. - Validación - Pistacho - HPLC (Cromatografía Líquida a Alta Presión)

## VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO DE CUANTIFICACIÓN DE AFLATOXINA B1, EN PISTACHO SECO POR HPLC- DFL

**Mg. Ing. RODRIGUEZ Ana M.** <sup>(1)</sup>, **Ing. GUTIERREZ Aida R.** <sup>(1)</sup>,  
**Mg. GIMÉNEZ Myriam** <sup>(1)</sup>, **Dr. MAMANÍ, Armindá** <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto de Ingeniería Química- LAPRIQ- Facultad de Ingeniería - UNSJ-San Juan-Argentina  
\* e-mail: arodri@unsj.edu.ar - agutierrez@unsj.edu.ar

Con el objetivo de cumplimentar los requerimientos de la norma ISO 17025 IRAM 301-ISO/IEC 17025 para la acreditación del Laboratorio de Análisis de Productos Agropecuarios del Instituto de Ingeniería Química (LAPRIQ), se valida un método para cuantificar aflatoxina B1 en matriz de pistacho a través de cromatografía líquida HPLC.DFL <sup>(1)</sup>. El método consiste en realizar la extracción con solución de metanol-agua, se realiza clean up utilizando columnas de inmunoafinidad EASY- EXTRACT@ AFLATOXIN. La solución resultante de la etapa anterior que contiene la aflatoxina B1 liberada por la muestra, se cuantifica por Cromatografía Líquida de Alta Resolución con detector de fluorescencia (HPLC.FLD). El equipo que se utiliza es HPLC, marca Perkin Elmer, conformado por automuestreador, bomba, detector UV/VIS y fluorescencia SERIE 200, y software Total Chrom. También tiene incorporada una celda electroquímica (Kobra Cell) marca R-BIOPHARM RHÓNE L TD, usando una columna TeknoKroma C18. Como fase móvil se utiliza una mezcla de agua: metanol (60/40), bromuro de potasio y ácido nítrico, previamente desgasificada, a una velocidad de flujo de 1mL/min. La detección se realiza por fluorescencia usando una  $\lambda$  de excitación de 362 nm y una  $\lambda$  de emisión de 425 nm. La muestra previamente a la entrada al detector de fluorescencia, pasa por una celda electroquímica (Kobra Cell marca R-BIOPHARM RHÓNE). Esta celda se usa para la derivatización de las aflatoxinas, que genera una forma reactiva del bromuro, el cual reacciona con la aflatoxina B1 aumentando su respuesta y su sensibilidad en el detector de fluorescencia.

Los parámetros <sup>(2)</sup> que se analizan para llevar a cabo este objetivo son: linealidad, límite de detección LD=: 0,043  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ , Límite de cuantificación LC=0,117  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ , Exactitud como recuperación R =0,838, Incertidumbre del método U=0,12  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ , robustez del método cuyo coeficiente de variación es CV = 0,2

Estos valores encontrados concluyen que el método es correctamente aplicable para el análisis de aflatoxina B1 en matriz de pistacho. De esta forma, se establece que el método analítico empleado cumple con los requisitos necesarios para su aplicación en el laboratorio, siendo confiable para ser utilizado.

**PALABRAS CLAVE.** Aflatoxina B1, Pistacho, Cromatografía HPLC, Validación.

<sup>(1)</sup> European Standard EN 14123:2004

<sup>(2)</sup> Guía para validación de métodos de ensayo gui-le-03 Versión: N°: 2 Organismo Argentino de Acreditación

## Análisis quimiométrico de datos de monitoreo ambiental de ríos de la zona de Tucumán

M. Laura Rolandi<sup>a</sup>, Nora M. Urquiza<sup>a</sup>, Alejandro G. García Reiriz<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> Cátedra de Química Analítica I, Instituto de Química Analítica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina, T4000INI

<sup>b</sup> Instituto de Química Rosario (IQUIR-CONICET), Dto. Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Santa Fe, Argentina, S2002LRK

\* e-mail: garciareiriz@iquir-conicet.gov.ar

Los estudios de monitoreo ambiental generan grandes volúmenes de datos que son sumamente complejos de interpretar en forma directa, ya que se miden diversas variables en varios sitios de muestreo a través del tiempo. Por lo tanto, los algoritmos quimiométricos son una estrategia eficiente para su análisis.<sup>1</sup>

En este trabajo se estudiaron cinco ríos en el sudoeste de la provincia de Tucumán para evaluar su nivel de contaminación difusa y puntual. Durante un periodo de dos años, se llevaron a cabo 11 campañas bimestrales con dos puntos en cada río, uno ubicado antes y otro después de la zona de cultivo (10 sitios de muestreos). Se realizaron análisis fisicoquímicos y se cuantificaron los iones mayoritarios presentes (16 variables medidas). Los resultados generaron una base de datos de 110×16 (*muestras\_campañas×variables*).

Los datos recolectados con un escalado adecuado se analizaron utilizando el algoritmo bilineal clásico de Análisis de Componentes Principales (PCA),<sup>2</sup> así como también con Análisis de Curvas Multivariantes con Cuadrados Mínimos Alternantes (MCR-ALS).<sup>3,4</sup>

Con PCA se pudieron reconocer cuatro fuentes principales de variabilidad de los datos, explicando el 74,5 % de la varianza total. Utilizando MCR-ALS fue posible aplicar la restricción natural de no-negatividad para obtener resultados con interpretación directa, 94,9 % de variancia. Adicionalmente, teniendo en cuenta el comportamiento temporal se aplicó la restricción de trilinealidad de los datos, 86,1 % de variancia.

Por medio de estos análisis fue posible evaluar la composición fisicoquímica de los cuatro componentes y su distribución a lo largo de los distintos sitios de muestreo. Se obtuvo el comportamiento temporal de estos a través de las campañas de muestreo y se pudo concluir acerca de su origen: natural o antropogénico; puntual o difuso.

<sup>1</sup>Inobeme A, Nayak V, Mathew TJ, Okonkwo S, Ekwoba L, Ajai AI, Bernard E, Inobeme J, Agbugui MM, Singh KRB, Journal of Environmental Management, 309 (2022) 114653.

<sup>2</sup>Jolliffe T, Principal Component Analysis, Second Edition. Springer Series in Statistics, Springer, New York, 2002.

<sup>3</sup>Tauler R, Chemom Intell Lab Syst, 30 (1995) 133.

<sup>4</sup>Martínez Bilesio AR, Batistelli M, García-Reiriz AG, Analytica Chimica Acta, 1085 (2019) 48.

## Calibración multivariada de cuatro vías empleando señales fluorescentes en función del tiempo de irradiación. Determinación simultánea de fluoroquinolonas en muestras de tejido de pollo.

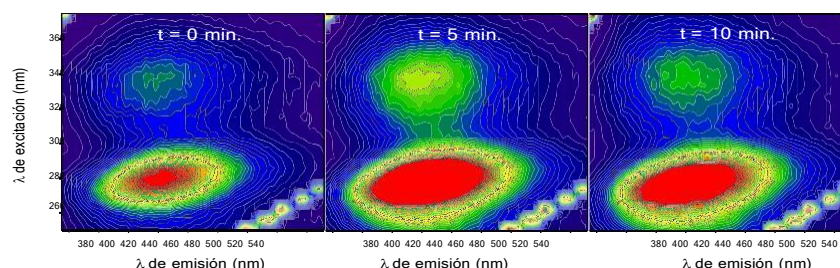
**Esteban Romero, Gabriela Ibañez, Juan Arancibia\***

Dpto. Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario.  
Instituto de Química Rosario (IQUIR-CONICET), Ocampo y Esmeralda, Rosario, Santa Fe, Argentina, 2000.

\* e-mail: arancibia@iquir-conicet.gov.ar

El uso de fármacos en la crianza de animales para consumo constituye un serio riesgo para la salud humana. Es frecuente la práctica inadecuada de suministrar grandes cantidades de antibióticos como profilaxis de infecciones, como ocurre por ejemplo en criaderos de pollos, siendo esto una fuente importante de resistencia bacteriana. Teniendo en cuenta esta problemática y considerando que las quinolonas constituyen un grupo de antibióticos sintéticos de amplio espectro con aplicaciones tanto en medicina humana como veterinaria es de suma importancia el control de residuos de estos compuestos en tejidos animales para consumo humano.<sup>1</sup>

En este trabajo se presenta el desarrollo de una metodología analítica, alternativa a los métodos cromatográficos, para determinar simultáneamente cuatro fluoroquinolonas de uso veterinario: marbofloxacina (MARBO), enofloxacina (ENO), danofloxacina (DANO) y sarafloxacina (SARA). Para tal fin, se propone la obtención de datos de tercer orden constituidos por matrices de excitación-emisión de fluorescencia, introduciendo como tercer modo el tiempo de irradiación con luz ultravioleta (UV). Las quinolonas presentan fluorescencia nativa, y además son susceptibles a sufrir modificaciones químicas debidas a la radiación UV. En la mayoría de los casos estas fotomodificaciones producen especies químicas no luminiscentes; sin embargo, bajo ciertas condiciones la incidencia de la radiación UV genera nuevos compuestos luminiscentes que pueden presentar una mayor señal que el compuesto original. Debido a esto se seleccionó el tiempo de irradiación para modular las señales luminiscentes.



Se prepararon muestras de calibración que se procesaron con los algoritmos habituales para este tipo de datos, en principio trilineales, para construir el modelo de cuatro vías.<sup>2</sup> Posteriormente, se analizaron muestras de validación a fin de establecer las cifras de mérito y evaluar la capacidad predictiva del método propuesto. A causa de la gran similitud de los perfiles espectrales de excitación y emisión fluorescente de los analitos, (elevada colinealidad espectral), los mejores resultados se obtuvieron con algoritmos basados en variables latentes: cuadrados mínimos parciales multidimensionales (N-PLS) y desdoblados (U-PLS).<sup>2</sup> Finalmente, se determinará el contenido de los analitos en muestras de tejido de pollo. En esta etapa de predicción se recurrirá al uso de la ventaja de segundo orden para poder resolver la presencia de componentes potencialmente interferentes presentes en la matriz, no contemplados en la etapa de calibración. En el caso de los algoritmos basados en variable latentes esta ventaja se obtiene en una etapa poscalibración empleado trilinealización residual (RTL). Los resultados se evaluarán mediante un ensayo de recuperaciones de los analitos adicionados a diferentes muestras de tejidos de pollo.

<sup>1</sup> Woodward KN, Watson DH. Assessing the safety of veterinary drug residues, in: D. Watson (Ed.), Pesticide, Veterinary and Other Residues in Food, first ed., Cambridge, 2004.

<sup>2</sup> Anzardi MB, Ibañez GA, Arancibia JA. *Journal of Food Composition and Analysis* 113 (2022) 104707.

## Fusión quimiométrica de datos de fluorescencia aplicados al control de calidad de muestras de yerba mate

Tantotero Nicolás<sup>a</sup>, Lozano Valeria A.<sup>a</sup>, García-Reiriz Alejandro G.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Química Rosario (IQUIR-CONICET), Dto. Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Santa Fe, Argentina, S2002LRK  
\* e-mail: garciareiriz@iquir-conicet.gov.ar

Dentro de la Quimiometría se encuentra en auge el desarrollo de metodologías de fusión de datos obtenidos por diferentes técnicas para aprovechar la sinergia de estos. La quimiometría extrae la información relevante de los datos de una misma muestra y la fusión permite complementarla e integrarla.<sup>1</sup>

Por otro lado, ha cobrado gran auge la aplicación de la 'Química Analítica Verde'. El objetivo de esta es desarrollar métodos de análisis con el menor impacto ambiental.<sup>2,3</sup> Por lo tanto, en este trabajo se propone emplear técnicas de fluorescencia con tratamientos simples, tiempos de análisis cortos y un nulo consumo de solventes orgánicos, en combinación con herramientas quimiométricas de análisis y fusión de datos.

La yerba mate (*Ilex paraguariensis*) es consumida ampliamente en el sur de América Latina. Argentina es el principal productor y exportador de yerba mate en el mundo. La metodología desarrollada se aplicó para detectar posibles adulteraciones de la yerba mate, debido a que en la actualidad no existe una técnica de referencia para el control de calidad de la misma.

Se desarrolló un método de extracción acuosa de los principales fluoróforos de la yerba mate basado en un trabajo previo.<sup>4</sup> Para cada muestra extraída se midieron dos matrices de emisión- excitación de fluorescencia en diferentes condiciones de trabajo (dilución y longitudes de onda).

Se analizaron 68 muestras de yerba mate común y 32 muestras de yerba mate compuesta (yerba mate adicionada de hierbas). Los datos obtenidos se procesaron con Análisis de Componentes Principales (PCA) y con Resolución de Curvas Multivariantes con Cuadrados Mínimos Alternantes (MCR-ALS). Se realizó una fusión de las matrices de fluorescencia de nivel bajo (concatenación directa) y una de nivel medio (filtrando el ruido previamente). Los mejores resultados se obtuvieron empleando MCR-ALS con no-negatividad y con fusión de nivel medio, permitiendo clasificar correctamente al 93 % de las muestras de acuerdo a lo declarado por el fabricante en su envase.

Se desarrolló un método de bajo impacto ambiental de clasificación de muestras de yerba mate realizando extracciones acuosas y mediciones fluorescentes. Los análisis quimiométricos extrajeron exitosamente la información contenida en los datos. Además, a través de la fusión de datos de nivel medio fue posible en un primer paso filtrar el ruido y la dispersión de las muestras, y en un segundo paso clasificarlas exitosamente.

<sup>1</sup>Azcarate SM, Ríos-Reina R, Amigo JM, Goicoechea HC, Trends in Analytical Chemistry, 143 (2021) 116355. <sup>2</sup>Armenta S, Garrigues S, de la Guardia M, Trends in Analytical Chemistry, 27 (2008) 497. <sup>3</sup>Gałuska A, Migaszewski Z, Namiesnik J, Trends in Analytical Chemistry, 50 (2013) 78. <sup>4</sup>Santos MCD, Azcarate SM, Lima KMG, Goicoechea HC, Microchemical Journal, 155 (2020) 104783.

## Nueva plataforma basada en nanoclusters metálicos y cationes polivalentes para la determinación espectrofluorimétrica de metotrexato en presencia de un análogo molecular

**Damián A. Uriarte<sup>a\*</sup>, Milagros Montemurro<sup>a</sup>, Santiago Gregoret<sup>a</sup>,  
Mariano Garrido<sup>b</sup>, Julia Culzoni<sup>a</sup>.**

<sup>a</sup> Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, Santa Fe, Argentina, S3000

<sup>b</sup> INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca, Bs As, Argentina, S8000

\* e-mail: uriarteda@gmail.com.ar

Los nanoclusters metálicos (NCs) son una clase emergente de nanosensores sub-nanométricos (< 3 nm) que ha abierto un nuevo campo de exploración en biosensado y bioimagen. Sus propiedades luminiscentes se pueden modular con la introducción de biomoléculas (proteínas, cadenas de ADN y biotioles)<sup>1</sup>, que le confieren bioactividad y aumentan considerablemente la eficiencia cuántica. Esta versatilidad en su diseño está promoviendo el desarrollo de metodologías analíticas basadas en detección fluorimétrica<sup>2</sup>.

El metotrexato (MTX) es una droga antineoplásica que se emplea en altas dosis para el tratamiento de diferentes tipos de cánceres, ya que interfiere en la metabolización del ácido fólico (AF) e inhibe la proliferación celular. El rango terapéutico del MTX es acotado, por lo que es necesario llevar a cabo el monitoreo de su concentración en sangre de pacientes en tratamiento para minimizar el riesgo de toxicidad<sup>3</sup>. El diseño de sensores ópticos se presenta como una estrategia accesible y sencilla para establecer ensayos de rutina<sup>4</sup>. Sin embargo, la presencia de análogos moleculares como el AF compromete la selectividad, ya sea por competencia por el sensor o por interferencia espectral.

Es este trabajo, se propone el desarrollo de un nanosensor para la cuantificación de MTX por detección espectroscópica en presencia de AF. Se sintetizaron NCs de plata (AgNCs) por reducción de Ag(I) en medio alcalino a temperatura ambiente utilizando glutatión como ligando y agente reductor. El efecto del entorno químico y la respuesta de los AgNCs en presencia de MTX, AF y sus mezclas se estudió registrando matrices de excitación-emisión de fluorescencia. Los datos de segundo orden se modelaron con los algoritmos quimiométricos PARAFAC y MCR-ALS. Dado que los AgNCs presentan una señal de emisión característica cuya intensidad depende del pH, se utilizó buffer citrato a pH 4.0 para evitar la aglomeración y consecuente pérdida de señal espectroscópica en medio alcalino. La estrategia de detección de MTX incluyó, además, el agregado de cationes polivalentes (Al<sup>+3</sup>, Mg<sup>+2</sup>). Notablemente, en este entorno químico, el sistema presentó una señal proporcional a la concentración de MTX. Por su parte, se observó una contribución del AF, pero con un perfil espectral diferente al del MTX. La plataforma desarrollada permitió desarrollar una metodología selectiva, rápida y económica para la determinación de MTX en muestras biológicas, con límites de detección del orden de las partes por billón.

<sup>1</sup>Ou G, Zhao J, Chen P, Xiong C, Dong F, Li B, Feng X. Anal Bioanal Chem. 410 (2018) 2485

<sup>2</sup>Quian S, Wang Z, Zuo Z, Wang X, Wang Q, Yuan X. Coord Chem Rev. 451 (2022) 214268

<sup>3</sup>Göksel Y, Zor K, Rindzevicius T, Als-Nielsen BET, Schmiegelow K, Boisen A. ACS Sens. 6 (2021) 2664

<sup>4</sup>Karami F, Ranjbar S, Gasemi Y, Negahdaripour M. J Pharm Anal. 9 (2019) 373



## Classification of botrytized wines according to their geographical origin by means of Raman spectroscopy, DD-SIMCA and OC-PLS

**Olga Vyviurska<sup>a,\*</sup>, Liudmyla Khvalbota<sup>a</sup>, Larissa Oliveira Onça<sup>a,b</sup>, Ivan Spánik<sup>a</sup>, Adriano de Araújo Gomes<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

<sup>b</sup> Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul, Bento Gonçalves Avenue, 9500, 91501- 970 Porto Alegre, RS, Brazil

\* e-mail: olga.vyviurska@stuba.sk

Wine is a complex beverage that contains hundreds of compounds on various concentration levels. Composition of wines can be influenced by each production step. In addition, wines can have unique characteristics due to the region they were produced. Depending on its geographical origin wine can have significant commercial value as well as consumer expectations<sup>1</sup>. Also, due to the growth of international trade, many countries require regulations or laws to guarantee the traceability of foods, thus ensuring that producers have the best production practices. Presented study deals with classification of botrytized wines according to the country of origin by use of combination of Raman spectroscopy with different one class models. To achieve this, two classification models were employed: One Class Partial Least Squares Regression (OC-PLS) and Soft Independent Modelling of Class Analogy (DD-SIMCA), with different preprocessing techniques (offset, SNV, MSC, and derivative) applied to differentiate Slovak Tokaj wines from wines produced in other countries. In the case of the OC-PLS model, the best results were obtained using the offset, SNV, and derivative preprocessing techniques. With  $\alpha = 0.1$ , the model successfully classified the Slovak Tokaj wine samples, achieving sensitivity ranging from 81.58% to 94.74% for the training sets and 93.75% to 100.00% for the test sets. The obtained specificities were higher than 73.68%, and the efficiency exceeded 85.71%. On the other hand, DD-SIMCA achieved better results for all tested preprocessing techniques with high sensitivity in both the training sets (86.84% to 100.00%) and the test sets (81.25% to 100%). Furthermore, the specificity and efficiency surpassed 78.95% and 80.00%, respectively. Combination of Raman spectroscopy with one-class modeling, can be utilized as a rapid, non-destructive, and promising analytical methodology. It provides a reliable and secure solution for consumers and can assist in regulations concerning the geographical origin of wines.

<sup>1</sup> Liu L, Cozzolino D, Cynkar WU, Damberg RG, Janik L, O'neill BK, Colby CB Gishen M, Food Chemistry, 106(2) (2008), 781.

This project has received funding from the Slovak Research and Development Agency under Contract No. APVV-21-0211 and European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 945478. Liudmyla Khvalbota is thankful for the financial contribution from the STU Grant scheme for Support of Young Researchers (KOMBI) and STU Grant scheme for Support of Excellent Creative Teams of Young Researchers (SOLUTION). Larissa Oliveira Onça is thankful National Scholarship Programme of the Slovak Republic for the Support of Mobility of Students, PhD Students, University Teachers, Researchers and Artist for grant.

## Tokaj wines authentication by means of X-Ray, low-level data fusion and OC-PLS

**Olga Vyviurska<sup>a\*</sup>, Liudmyla Khvalbota<sup>a</sup>, Larissa Oliveira Onça<sup>a,b</sup>, Ivan Spánik<sup>a</sup>,  
Adriano de Araújo Gomes<sup>a,b</sup>**

a Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

b Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul, Bento Gonçalves Avenue, 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

\* e-mail: olga.vyviurska@stuba.sk

Tokaj wines are well known sweet wines produced in Tokaj wine region, consisted of bigger Hungarian part and smaller Slovak part. Famous Tokaj putňové wines are produced using handpicked botrytized grapes and have high value both from economic and cultural heritage views. Moreover, Tokaj wines have antioxidant and antiradical activity<sup>1-3</sup>, making Tokaj wines authentication of big importance. For that purpose, different analytical techniques in combination with chemometric approaches were utilized. However, studies on combination of XRF analysis with chemometric approaches were not published yet. The objective of this study is to develop a methodology that utilizes data fusion strategies and a chemometric model for classifying samples of Slovak Tokaj wines. A total of 84 wine samples from the Tokaj regions of Slovakia and Hungary, as well as non-Tokaj regions including France, Austria, and Ukraine, were analyzed using XRF with various crystals (Co, Mo, HOPG, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The effectiveness of low-level data fusion strategy and the chemometric model known as One Class Partial Least Squares Regression (OC-PLS) were evaluated. In addition, exploratory and classification analyses were conducted on individual data of the individuals and compared with data fusion models. The models were assessed based on sensitivity, specificity, and efficiency. The chemical information derived from Co and Mo crystals was found to be complementary, as the fusion of both data blocks yielded superior sensitivity in the test set (82.61%) and training set (90.00%). These combinations also exhibited good performance in terms of sensitivity (ranging from 77.78% to 83.33%) and specificity (ranging from 73.68% to 92.11%) in the test set. The utilization of the low-level data fusion strategy proves to be a reliable tool for classifying Slovak Tokaj wines. It demonstrates improved results when compared to using a single matrix. The fused matrix yields enhanced classification outcomes, showcasing the effectiveness of data fusion in this context.

<sup>1</sup> Makris DP, Kallithraka S, Mamelos A, Talanta 70(5) (2006), 1143.

<sup>2</sup> Staško A, Polovka M, Brezová V, Biskupič S, Malík F, Food Chemistry, 96(2) (2006), 185.

<sup>3</sup> Čeryová N, Bajčan D, Lidiková J, Musilová J, Šnirc M, Jančo I, Franková H, Bláhová M, Journal of microbiology, biotechnology and food sciences, 10(5) (2021), 1.

This project has received funding from the Slovak Research and Development Agency under Contract No. APVV-21-0211 and European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 945478. Liudmyla Khvalbota is thankful for the financial contribution from the STU Grant scheme for Support of Young Researchers (KOMBI) and STU Grant scheme for Support of Excellent Creative Teams of Young Researchers (SOLUTION). Larissa Oliveira Onça is thankful National Scholarship Programme of the Slovak Republic for the Support of Mobility of Students, PhD Students, University Teachers, Researchers and Artist for grant.

## Búsqueda de marcadores volátiles potenciales para la autenticación de vinagres de vinos argentinos según su proceso de elaboración.

**Marcelo Wagner<sup>a,b\*</sup>, Rocío Ríos-Reina<sup>c</sup>, M. Pilar Segura-Borrego<sup>c</sup>, M. Lourdes Morales<sup>c</sup>, José M. Camiña<sup>a,b</sup>, Raquel M. Callejón<sup>c</sup>, Silvana M. Azcarate<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP- CONICET-UNLPam), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, CPA L6302EPA

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UNLPam), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, CPA L6300CLB

<sup>c</sup> Área de Nutrición y Bromatología, Fac. Farmacia, Univ. Sevilla, Sevilla, España, E-41012.

\* e-mail: marcelowagner\_14@hotmail.com

En Argentina, la producción de vinagres de vino de calidad ha sido escasamente explotada, siendo una situación realmente curiosa considerando que es un país destacado en la elaboración de grandes vinos. En la actualidad, la mayoría de los vinagres que se comercializan son producidos mediante sistemas de fermentación industrial rápida para conseguir vinagres con alta tasa de producción, pero con baja calidad y con pocos matices organolépticos. Para lograr un vinagre de calidad, durante la fermentación, los aromas y sabores característicos se deben conservar en el vinagre, lo cual sólo ocurre cuando el método utilizado sigue un proceso pausado y minucioso que permite extraer las mejores características del vino de origen, dando lugar a vinagres de gran calidad, más apreciados por su mayor complejidad organoléptica<sup>1</sup>. Por esta razón, el aroma se considera uno de los indicadores más importantes para establecer la calidad de un vinagre. A pesar de que algunos autores han estudiado previamente la composición volátil de otros tipos de vinagres de alta calidad<sup>2</sup>, los vinagres de vino argentinos han sido escasamente estudiados y, hasta nuestro conocimiento, este es el primer reporte sobre su composición volátil. Por ello, este trabajo tiene como objetivo el estudio del perfil volátil obtenido por microextracción en fase sólida de espacio de cabeza (HS-SPME) acoplada a cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), en combinación con técnicas quimiométricas, para la diferenciación de los vinagres de vino según su proceso de elaboración. Para ello, se analizaron un total de 20 vinagres elaborados en forma industrial y tradicional. Se identificaron un total de 93 compuestos volátiles mediante una estrategia basada en el procesamiento del perfil volátil mediante PARADISE<sup>3</sup>. Se estudió el perfil volátil completo mediante un análisis de componentes principales (PCA) y de un análisis de clasificación por análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales (PLS-DA) para la selección de las variables con importancia en la proyección (VIPs). Así, se seleccionaron 33 compuestos volátiles con potencial para ser marcadores del proceso de elaboración. Los resultados obtenidos revelaron, por primera vez, el perfil volátil de vinagres de vino argentinos y que un conjunto reducido de compuestos volátiles, seleccionados mediante la estrategia propuesta, pudieron diferenciar los vinagres de vino producidos de forma tradicional de aquellos elaborados de forma industrial. Estos compuestos podrían considerarse como marcadores volátiles potenciales de calidad y autenticidad de este tipo de vinagres.

<sup>1</sup>A Ríos-Reina R, Azcarate SM, Camiña JM, Callejón RM, Food Chemistry, (2020), 323, 126791.

<sup>2</sup>Zea L, Moyano L, Medina, M, Journal of Food Science and Technology, (2010), 45, 2425-2432.

<sup>3</sup>Johnsen LG, Skou PB, Khakimov B, Bro, R, Journal of Chromatography A, (2017), 1503, 57-64.

## Análisis multivariado como estrategia quimiométrica para evaluar la respuesta al estrés abiótico de cultivos hortícolas en presencia de un bioestimulante natural

**Melisa E. Yonny<sup>a,b,\*</sup>, María L. Toscano Adamo<sup>a,b</sup>, Gastón F. Villalba<sup>b</sup>,  
Ariel Rodríguez Torresi<sup>c</sup>, Mónica A. Nazareno<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Universidad Nacional de Santiago del Estero. FAYA-ICQ. Santiago del Estero, Argentina. CP 4200

<sup>b</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Santiago del Estero, Argentina. CP 4200

<sup>c</sup> Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Estación Experimental Agropecuaria Santiago del Estero.  
Santiago del Estero, Argentina. CP 4200

\* e-mail: melisayonny@hotmail.com.ar

Cuando las plantas se exponen a condiciones ambientales adversas se produce en ellas un estrés abiótico, y en consecuencia una disminución de su crecimiento y producción. Dicho estrés genera un alto contenido de especies reactivas del oxígeno (ROS) y para su depuración, las plantas activan respuestas bioquímicas que incluyen incremento en la actividad de enzimas antioxidantes tales como superóxido dismutasa (SOD), catalasa (CAT) y ascorbato peroxidasa (APX); como así también incremento en la síntesis de metabolitos secundarios de naturaleza fenólica. Cuando el exceso de ROS no puede ser depurado, se genera un estrés oxidativo, siendo el malondialdehído (MDA) un biomarcador de su avance.<sup>1</sup> El uso de bioestimulantes naturales constituye una estrategia eco-amigable para inducir tolerancia y alcanzar una alta productividad en condiciones ambientales desfavorables.<sup>2</sup> El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de diferentes dosis de un extracto acuoso de *Ilex paraguariensis* (IP1, IP2 e IP3) sobre la respuesta al estrés térmico de cultivos de melón y pimiento. Dicha evaluación requiere la interpretación de las variaciones en las concentraciones de un gran número de metabolitos. Los métodos de análisis multivariado resultan de utilidad para encontrar diferencias y establecer grupos cuando se trabaja con una gran cantidad de datos.<sup>3</sup> Con los resultados obtenidos se realizó un análisis de componentes principales (PCA) para cada cultivo. Para melón, el PCA explica el 82,0% de la variabilidad total mediante dos componentes principales (CP1 y CP2). CP1 separa dos grupos, el tratamiento control, por un lado, asociado a una mayor producción, y por otro los tratamientos con estrés, en presencia y ausencia de los extractos de IP. CP2 separa dos grupos: plantas tratadas con IP1 e IP2 y plantas control asociadas a un incremento en las actividades de APX, CAT y SOD, y antirradicalaria frente a al radical DPPH<sup>•</sup> (ARA), y en el contenido de compuestos fenólicos totales (CFT), por un lado; y por otro, el tratamiento bajo estrés sin la aplicación del bioestimulante junto a las plantas estresadas en las que se aplicó IP3, presentando en conjunto mayores valores de MDA. Para pimiento, el PCA explica el 82,4% de la variabilidad total en forma similar a los resultados encontrados para el cultivo de melón. Sin embargo, para las plantas de pimiento estresadas sin aplicación y las tratadas con IP3, CP2 adjudica mayores niveles de MDA, CFT y ARA. El enfoque quimiométrico utilizado para evaluar en conjunto los cambios en la respuesta bioquímica y en el índice productivo permiten concluir que el extracto acuoso de IP, en las primeras dosis evaluadas constituye un potencial bioestimulante para los cultivos de melón y pimiento bajo estrés térmico; mientras que dicho extracto resultaría perjudicial en la máxima concentración ensayada.

<sup>1</sup>Fujita, M, Hasanuzzaman, M, Antioxidants, 11 (2022) 925.

<sup>2</sup>Abou-Sreya, A., Azzam, C, Al-Taweel, S, Belal, H, Rady, M, Khaled, K, Plants 10 (2021) 2316.

<sup>3</sup>Moldes, CA, Cantarelli, MA, Heredia, JZ, Camiña, JM, Current Analytical Chemistry 16 (2020) 1071.



# SECCIÓN QE

QUÍMICA ELECTROANALÍTICA



## Sensor electroquímico *enzyme-free* para nitrito usando electrodos de carbono vítreo modificados con nanotubos de carbono–MOF-199/Nafion

**Facundo Aghemo<sup>a,b\*</sup>, Virginia Vaschetti<sup>a</sup>, Pablo Gallay<sup>b</sup>, Manuela Kim<sup>c</sup>,  
Eugenio Ota<sup>c</sup>, Gustavo Rivas<sup>b</sup>, Pablo Dalmaso<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> CIQA, CONICET, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina, 5016

<sup>b</sup> INFIQC, CONICET-UNC, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 5000

<sup>c</sup> Department of Chemistry and Materials, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda, Japan, 386-8567

\* e-mail: facghemo@gmail.com

Los iones nitrito han atraído la atención mundial debido a los efectos adversos documentados que  $\text{NO}_2^-$  presenta para la salud y el medio ambiente. Si bien sales de nitrito son aún utilizadas como aditivos en la industria alimenticia debido a su excelente actividad microbiana y bajos costos, el consumo prolongado de alimentos con  $\text{NO}_2^-$  puede provocar la oxidación irreversible de la hemoglobina y alterar la capacidad de transporte del  $\text{O}_2$  en la sangre. Asimismo, la liberación al medio ambiente de compuestos que contienen nitrito, tales como fertilizantes, tintas e inhibidores de corrosión, produce una reducción de los niveles de  $\text{O}_2$  en el agua y estimula el crecimiento de algas, provocando eventos de eutrofización que impactan de manera negativa sobre la biodiversidad de los ecosistemas y la calidad del agua de los recursos hídricos. Por lo tanto, y dado que el nitrito está presente tanto en el medio ambiente como en los alimentos y a los efectos ambientales y de salud que presenta, resulta necesario contar con métodos analíticos que permitan su detección y cuantificación de manera fiable, rápida y sencilla.

En referencia al contexto indicado, el presente trabajo persigue contribuir al desarrollo de sensores electroquímicos para la determinación no enzimática de  $\text{NO}_2^-$  en matrices hídricas. Para ello, electrodos de carbono vítreo (GCEs) fueron modificados con un novedoso híbrido de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y nanoestructuras de MOF-199 y una película delgada de Nafion. El nanohíbrido se obtuvo por sonicación de 0,75 mg de MWCNTs en 1 mL de dispersante (0,25 mg de MOF-199 en DMF) durante 30 min. La señal analítica para  $\text{NO}_2^-$  se obtuvo amperométricamente a -100 mV en *buffer* acetato 0,200 M pH = 5,00, evaluándose la influencia de variables experimentales tales como electrolito soporte, potencial de trabajo y tiempo de hidratación de GCE/MWCNT–MOF-199/Nafion. Después de evaluar la *performance* analítica, nuestro sensor electroquímico fue aplicado exitosamente en la detección y cuantificación de  $\text{NO}_2^-$  en muestras de agua potable y subterránea enriquecidas.

En resumen, y teniendo en cuenta los niveles establecidos por la OMS y la EPA, la plataforma electroquímica desarrollada (GCE/MWCNT–MOF-199/Nafion) emerge como una herramienta analítica competitiva para el monitoreo de nitrito en matrices hídricas.

## Novedoso sensor electroquímico basado en arreglo de microbandas interdigitadas para la determinación de limoneno

**R. D. ALANIZ<sup>a\*</sup>, M. A. ZON<sup>a</sup>, H. FERNANDEZ<sup>a</sup>, S. N. ROBLEDO<sup>a,b</sup>, G. D. PIERINI<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Universidad Nacional de Río Cuarto. Departamento de Química. Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS, UNRC-CONICET), Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

<sup>b</sup>Universidad Nacional de Río Cuarto. Departamento de Tecnología Química.

\*ralaniz@exa.unrc.edu.ar

**Introducción:** Se propone el desarrollo de un sensor electroquímico empleando electrodos interdigitados de Pt (EI) para la determinación de limoneno (Lim) en muestras de aceite esencial de suico (*Tagetes minuta*). Lim es un derivado terpénico, responsable del sabor y aroma de diferentes hierbas con diversos efectos terapéuticos, que han sido ampliamente estudiados y reportados<sup>1</sup>.

Lim se oxida mediante procesos fotoquímicos, y térmicos a compuestos de importancia industrial. La oxidación electroquímica es posible y conlleva la formación de un catión radical<sup>2</sup>.

Los EI son un sistema de dos electrodos denominados generador-colector (SGC) en forma de peine entrecruzados a los cuales se les puede aplicar una variación de potencial independiente. La separación entre electrodos es de 10  $\mu\text{m}$  y cada electrodo tiene una dimensión de 2 mm de largo por 10  $\mu\text{m}$  de ancho (arreglo de microbandas). Esta configuración les permite a los EI solapar los espesores de la capa de difusión de ambos electrodos del SGC<sup>3</sup>.

**Resultados:** Se estudió el comportamiento electroquímico de Lim, sobre EI Pt. Se seleccionó como electrodo de trabajo ambos arreglos de microbandas, con el fin de aumentar el área electroquímica (área EI Pt = 4 mm<sup>2</sup>). La conformación de la celda electroquímica se completó con un alambre de Pt (contra electrodo) y un alambre de Ag (pseudo referencia). Posteriormente, se estudió la respuesta electroquímica de Lim en diversos solventes (acetonitrilo, metanol, etanol, isopropanol, terbutanol, acetona, dimetilsulfóxido, formamida). A su vez, se estudió el efecto del electrolito soporte usando perclorato de sodio (NaClO<sub>4</sub>) y el perclorato de tetrabutilamonio (TBAP). Se seleccionó como medio de reacción acetonitrilo (ACN) con TBAP. Así, Lim presenta un pico de oxidación irreversible centrado alrededor de 1,90 V. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron voltamperometría cíclica (VC, velocidad de barrido = 100 mV s<sup>-1</sup>) y voltamperometría de onda cuadrada (VOC,  $\Delta E_{\text{se}} = 2$  mV;  $\Delta_{\text{am}} = 40$  mV y  $f = 25$  Hz). Se optimizaron los parámetros de adsorción de Lim sobre EI Pt, los cuales fueron tiempo de acumulación,  $t_{\text{ac}} = 15$  min, y potencial de acumulación,  $E_{\text{ac}} = 0,8$  V. La respuesta en corriente de Lim varío linealmente con su aumento en concentración en un rango de  $1 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-5}$  M utilizando VOC como técnica electroquímica.

**Conclusiones:** El método propuesto para la determinación de LIM, se presenta como una alternativa viable para las determinaciones futuras de Lim en aceite esencial de suico.

### **Bibliografía.**

<sup>1</sup>Vieira, AJ, Beserra, FP, Souza, MC, Totti, BM y Rozza, AL (2018). 283, 97-106.

<sup>2</sup>Duarte, MI, Landerreche, HA, Marschoff, CM y Martins, ME (1983). *Electrochimica Acta*, 28 (3), 331-334.

<sup>3</sup>Barnes, EO, Lewis, GE, Dale, SE, Marken, F. y Compton, RG (2012). *Analyst*, 137 (5), 1068-1081.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen a FONCYT, CONICET y SECyT/UNRC por los subsidios otorgados que permitieron llevar a cabo el presente trabajo. R. D. Alaniz agradece a CONICET la Beca Doctoral otorgada.

## Determinación electroquímica de teofilina, cafeína y ácido gálico mediante nanotubos de carbono decorados con poli(L-prolina) en muestras biológicas y alimentarias

Nicolás A. Aschemacherb, Sofía A. Gegenschatza, Álvaro S. Sianob,  
Carla M. Teglia<sup>a</sup>, Héctor C. Goicoechea<sup>a</sup>; Fabiana A. Gutierrez<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, 3000, Santa Fe, Argentina.

<sup>b</sup>Laboratorio de Péptidos Bioactivos (LPB), Departamento de Química Orgánica, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, 3000, Santa Fe, Argentina

\* e-mail: fabigutierrez@gmail.com

Los fitoquímicos, xantinas y polifenoles, son compuestos producidos por las plantas, los cuales son biológicamente activos y juegan un papel importante en su crecimiento y en mecanismos de control y defensa frente a competidores, patógenos y depredadores. Entre ellos, las xantinas son una variedad de sustancias pertenecientes a la familia de las purinas. Los derivados N-metilados de las xantinas, llamados metilxantinas, son metabolitos secundarios de las plantas. Este grupo incluye compuestos bien conocidos como la cafeína (1,3,7-trimetilxantina) (CAF) y la teofilina (1,3-dimetilxantina) (TP)<sup>1</sup>, las cuales poseen una variedad de efectos farmacológicos, incluidos los antidepresivos, acciones antiinflamatorias y antihipertensivas. Debido a sus similitudes estructurales, la detección simultánea de TP y CAF puede ser un desafío. Por otro lado, los polifenoles son un grupo de metabolitos secundarios ampliamente distribuidos en todos los órganos de las plantas. Debido a su abundancia en el reino vegetal, son un componente importante de la dieta, especialmente en frutas y verduras, aceite de oliva, cacao y bebidas como el té, el vino o el café, resultando importantes para la salud humana. El ácido gálico (GA) (ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico) es uno de los ácidos fenólicos primarios que se encuentran en varias frutas, semillas de frutas, hojas de té y alimentos y bebidas derivados de frutas<sup>2</sup>. El GA ha recibido una atención considerable debido a sus numerosas propiedades biológicas y farmacéuticas, como actividades antiinflamatorias, antitumorales y antioxidantes, así como su potencial para proteger contra enfermedades cardiovasculares. En el presente trabajo, se desarrolló un sensor electroquímico simple y reproducible, basado en el uso de nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con poli(L-prolina), la cual fue electrosintetizada in situ (poly(PRO)-MWCNTs/GCE), generando una plataforma sensora para la determinación simultánea de GA, TP y CAF, con detección mediante voltametría de pulso diferencial (DPV).

La plataforma de detección fue optimizada mediante diseño experimental, donde varios factores como las condiciones de síntesis del polímero, pH, número de ciclos de electropolimerización, concentraciones de L-prolina y MWCNT, así como el tiempo de sonicado fueron analizados.

Posteriormente, se llevó a cabo la caracterización y el estudio del comportamiento electroquímico de GA, TP y CAF. Este nuevo sensor electroquímico mostró una propiedad electrocatalítica superior para la oxidación de GA, TP y CAF, mejorando significativamente la sensibilidad de los tres compuestos. Bajo las condiciones experimentales óptimas, los límites de detección obtenidos por S/N fueron 0,03, 0,04 y 0,11  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para GA, TP y CAF, respectivamente. El análisis de muestras reales se realizó con éxito en leche materna humana, té, infusión de yerba mate, café, coca-cola zero y bebida energizante. A nivel de recuperación, se obtuvieron buenos resultados en el orden de 94-108%. El sensor propuesto también mostró buena selectividad, repetibilidad y reproducibilidad, lo que indica viabilidad y confiabilidad.

Esta es la primera vez que el monómero de prolina se usa como dispersante para MWCNT y como precursor para la polimerización in situ del polímero de prolina. De esta manera, se mejoran la gran área de superficie específica y la fuerte capacidad de adsorción del nanomaterial y se aumenta la capacidad de promover la reacción de transferencia de electrones, lo que proporciona suficientes sitios de reacción efectivos.

1. R. Suravajhala, N. Suri, M. Bhagat, A.K. Saxena, Biological evaluation of 8-alkyl xanthines as potential cytotoxic agents, *Adv Biol Chem* 3 (2013) 6. <https://doi.org/10.3390/app810192510.4236/abc.2013.33035>.

2. M.M. Abdel-Daim, K. Abo-El-Sooud, L. Aleya, S.G. Bungáu, A. Najda, R. Saluja, Alleviation of Drugs and Chemicals Biomedical Value of Antioxidants, *Oxid. Med. Cell. Longevity* 2018 (2018) 6276438.



## Desarrollo de un sensor electroquímico utilizando nanotubos de carbono y NADES hidrofóbico para la detección de la actividad de $\alpha$ -glucosidasa en extractos de plantas medicinales autóctonas

Nicolás A. Aschemacher<sup>a</sup>, Carla M. Teglia<sup>b</sup>, Álvaro S. Siano<sup>a</sup>, Fabiana A. Gutierrez<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Péptidos Bioactivos (LPB), Departamento de Química Orgánica, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, 3000, Santa Fe, Argentina

<sup>b</sup>Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, 3000, Santa Fe, Argentina

\* e-mail: fabigutierrez@gmail.com.ar

La Diabetes Mellitus tipo 2 (DMT2) se ha convertido en una de las mayores emergencias sanitarias mundiales del siglo XXI<sup>1</sup>. Debido a que la inhibición de la enzima  $\alpha$ -glucosidasa podría ralentizar la digestión de los hidratos de carbono, disminuyendo finalmente la glucosa plasmática, se considera dentro del tratamiento de la DMT2. En la actualidad, existen dos métodos para la determinación de la actividad de la  $\alpha$ -glucosidasa, un modelo in vivo y otro in vitro [8,9]. El modelo in vivo implica experimentos de larga duración y elevados costos, mientras que el in vitro, mediante inhibición enzimática utilizando para-nitrofenil- $\alpha$ -D-glucopiranosido (pNPG) como sustrato, presenta una sensibilidad limitada debido a la cuantificación a 400 nm del 4-nitrofenol (pNP) liberado por el pNPG, por lo que, en ciertas ocasiones, la absorbancia del inhibidor puede coincidir con la del pNP afectando directamente a la lectura.

Para superar los inconvenientes de los métodos anteriores, se han realizado muchos esfuerzos para detectar la actividad de esta enzima mediante métodos de fluorescencia y electroquímicos. Estos últimos, se caracterizan por su alta sensibilidad y simplicidad de funcionamiento, y han atraído mucha atención en el campo de la detección de la actividad de la  $\alpha$ -glucosidasa. Debido a la importancia en la detección de la enzima resulta de suma importancia desarrollar un método sensible y fácil para crear inhibidores de  $\alpha$ -glucosidasa nuevos y más eficaces.

El presente trabajo describe por primera vez el uso de un solvente eutéctico profundo natural hidrofóbico (TLa) como dispersante de nanotubos de carbono carboxilados (MWCNTc) para el diseño y construcción de un sensor electroquímico para el ensayo de  $\alpha$ -glucosidasa y sus inhibidores. En este trabajo utilizamos como sonda electroquímica el producto de la reacción enzimática, que consta de dos grupos redox y genera la señal analítica mediante voltamperometría de pulso diferencial (DPV). La combinación de MWCNTc y TLa aumenta el área de superficie electroactiva y promueve la transferencia de electrones del electrodo modificado con nanotubos de carbono. El sensor electroquímico permitió la detección de  $\alpha$ -glucosidasa en un rango de 0,004-0,1 U mL<sup>-1</sup> con un límite de detección de 0,0013 U mL<sup>-1</sup>, que es inferior a la mayoría de los métodos existentes. Además, se estudiaron dos inhibidores de la  $\alpha$ -glucosidasa, acarbose y quercetina, y dos extractos de plantas, Schinus molle y Eugenia uniflora, para evaluar la viabilidad de la detección de posibles fármacos antidiabéticos, y los valores de IC50 fueron 5,37  $\mu$ g mL<sup>-1</sup> y 5,28  $\mu$ g mL<sup>-1</sup>. Así, esta estrategia de sensado representa el inicio de la incorporación de NADES en el desarrollo y diseño de novedosos sensores, su aplicación en electroquímica y análisis médico.

<sup>1</sup>International Diabetes Federation (Ed.), 2017. IDF Diabetes Atlas, 8th ed International Diabetes Federation

## Biosensores electroquímicos diseñados sobre diferentes plataformas carbonadas para la medición de frescura en pescado

**Beleiro BJ<sup>ac\*</sup>, Ojeda LE<sup>ac</sup>, Rodriguez MC<sup>bd</sup>, Miscoria SA<sup>ac</sup>**

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud. Universidad Nacional de la Patagonia "San Juan Bosco". Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina,

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

<sup>c</sup> Centro de Investigaciones y Transferencia Golfo San Jorge, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina.

<sup>d</sup> Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (INFIQC-CONICET). Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina.

\*e-mail: bbeleiro@gmail.com

Los productos pesqueros insumen una gran relevancia desde el punto de vista alimenticio y como artículos de comercio internacional e ingreso de divisas. El proceso de deterioro de la carne de pescado comienza directamente después de la extracción del ejemplar como consecuencia de los cambios bioquímicos y fisicoquímicos producidos por acción autolítica de las enzimas digestivas en proteínas y lípidos, seguido del incremento del número de microorganismos, oxidación lipídica y pH con el consecuente aumento de la concentración de compuestos aminados causantes de los sabores y olores indeseables<sup>1</sup>. Al ser altamente perecederos, el control de frescura y valor nutritivo sumado al deseo de reducir las pérdidas *post cosecha* resulta en un interés cada vez mayor por encontrar nuevas alternativas de control. Asumiendo este desafío surgen los biosensores como dispositivos que permiten, gracias al elemento de biorreconocimiento utilizado, reconocer de manera selectiva la presencia y concentración de un analito en particular mediante una señal química que se transduce electroquímicamente en una señal eléctrica que se procesa y se amplifica. Algunas de sus ventajas radican en: la variada posibilidad de usos y aplicaciones sobretodo *in situ*, la posibilidad de miniaturización, el uso en tiempo real y particularmente su alta sensibilidad y selectividad<sup>2</sup>. En vistas de lo anterior, en el presente trabajo se expone el diseño, desarrollo y obtención de biosensores enzimáticos de tipo electroquímico, altamente selectivos y que permitan la detección de distintos bioanalitos relacionados con el deterioro del pescado, diseñados sobre diferentes plataformas carbonadas como son: electrodo de carbono vítreo o glassy carbon (GCE), electrodo de pasta de carbono (CPE) y electrodo de carbono serigrafado (SCE). Los diseños se realizaron mediante la técnica de inmovilización de la enzima xantina oxidasa (XOD) sobre transductores electroquímicos por deposición capa por capa del biopolímero quitosano cuaternizado (CHIT) y de la enzima sobre las diferentes plataformas mencionadas. Se estudió la incorporación del polímero comercial Nafion como elemento anti barrera de interferentes, particularmente a ácido úrico y ácido ascórbico, y como elemento de contención. Se caracterizaron las capas de biorreconocimiento resultantes y se evaluaron sus aplicaciones analíticas mediante técnicas voltamperométricas y amperométricas, obteniendo datos de la selectividad y la sensibilidad al bioanalito hipoxantina y de las performances de los electrodos en términos de estabilidad, límite de detección y rango dinámico. Resultados arrojan que para la plataforma de CPE se sostienen 6 bicapas con una sensibilidad media de  $(27,8 \pm 0,8) \mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}$  en tanto que para la de GCE, 2 bicapas manifiestan una sensibilidad similar de  $(24,8 \pm 0,9) \mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}$ . Resultados preliminares para la plataforma de SCE muestran que para una bicapa, la sensibilidad es de  $(7,3 \pm 0,4) \mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}$ . Los rendimientos analíticos obtenidos nos incentivan a continuar trabajando en esta línea tendiente a la búsqueda de mejoras sobre estos dispositivos con el objetivo futuro de una manipulación cómoda y rápida en el lugar de envasado y/o comercialización, sea en tierra o en mar, directamente sobre el músculo de pescado, haciendo frente a las necesidades actuales de análisis químicos bromatológicos *in situ*.

<sup>1</sup>Cheng JH, Sun DW, Zeng XA, Liu D. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, (2015) pp. 1012-1225.

<sup>2</sup>Pierini GC, Robledo SN, Zon MA, Di Nezio, Granero AM, Fernandes H, Microchemical Journal 138 (2018), pp. 58-64.

## Modificación de electrodos utilizando un nanocompuesto polimérico: Aplicación a la determinación simultánea de Zn(II), Cd(II) y Cu(II) en muestras de agua

Antonella de las M. Biasi<sup>a</sup>, Eduardo A. Takara<sup>b</sup>, María L. Scala-Benuzzi<sup>c,\*</sup>,  
Agustina Mariel Valverde<sup>c</sup>, Nidia. N. Gómez<sup>a</sup>, Franco A. Bertolino<sup>c</sup>, German  
A. Messina<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Instituto Multidisciplinario de Investigaciones Biológicas (IMIBIO). Departamento de Bioquímica, Universidad Nacional de San Luis. CONICET, San Luis, Argentina, D5700BWS

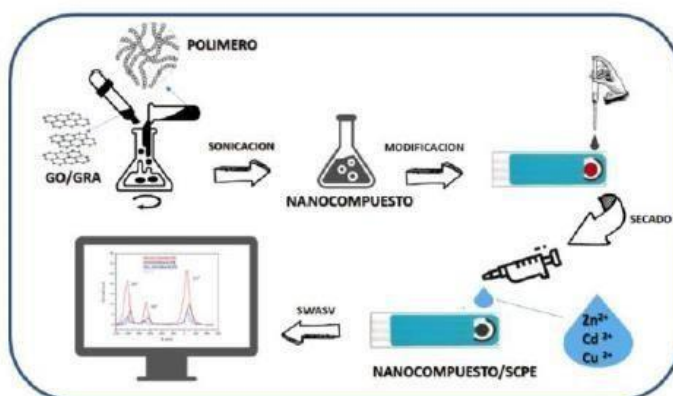
<sup>b</sup> Instituto de Física Aplicada (INFAP), Departamento de Química, Universidad Nacional de San Luis. CONICET, San Luis, Argentina, D5700BWS

<sup>c</sup> Instituto de Química de San Luis (INQUISAL). Departamento de Química, Universidad Nacional de San Luis. CONICET, San Luis, Argentina, D5700BWS

\* e-mail: ml.scalab@gmail.com

Actualmente, existe la necesidad de métodos analíticos rápidos y sensibles para monitorear metales en agua debido al aumento progresivo de la presencia de iones metálicos en el medio ambiente. Estos metales llegan al medio ambiente principalmente a partir de la actividad industrial y los metales pesados no son biodegradables<sup>1,2</sup>.

En el presente trabajo se desarrolló un sensor electroquímico basado en un nuevo nanocompuesto polimérico para realizar la determinación simultánea de Cu, Cd y Zn en muestras de agua. Para ello, se modificó el electrodo de trabajo de un electrodo de carbón serigrafado (SPCE, por sus siglas en inglés) con un nanocompuesto que se obtuvo mediante la mezcla de grafeno, óxido de grafito y polietilenimida. Este polímero tiene grupos amino en su matriz, lo que le da al nanocompuesto la capacidad de retener cationes divalentes. Sin embargo, la disponibilidad de estos grupos juega un papel fundamental en la retención de estos metales. Por lo cual, los SPCE modificados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopía de impedancia electroquímica y voltamperometría cíclica. Luego, se aplicaron para determinar la concentración de iones metálicos en muestras de agua mediante voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV). Los límites de detección (LOD) obtenidos fueron  $0,23 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $0,53 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $1,52 \mu\text{g L}^{-1}$  para Zn(II), Cd(II) y Cu(II), respectivamente, con un rango lineal de  $0,1\text{-}50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Los resultados obtenidos permitieron concluir que el método desarrollado utilizando el SPCE modificado con el nanocompuesto polimérico presentó un LOD adecuado, con buena sensibilidad, selectividad y reproducibilidad. Por lo tanto, esta plataforma mostró ser una excelente herramienta para el desarrollo de dispositivos para la determinación simultánea de metales pesados en muestras ambientales.



<sup>1</sup>Lu Z, Zhang J, Dai W, Lin X, Ye J, Ye J, *Microchimica Acta*, 184 (2017) 4731–4740.

<sup>2</sup>Kamnoet P, Aeungmaitrepirom W, Menger RF, Henry CS, *Analyst*, 146 (2021) 2229–2239.

## Diseño y fabricación de un dispositivo de medición de resistencia eléctrica transepitelial-endotelial (TEER) aplicable a la investigación de cultivos celulares

**María Celina Bonetto<sup>a\*</sup>, Santiago Sobral<sup>a</sup>, Ana Laura Rinaldi<sup>b</sup>, José Iván González Jorge<sup>a,b</sup>, Julieta Schachter<sup>a</sup>, Romina Carballo<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> IQUIFIB-CONICET, CABA, Argentina, 1113

<sup>b</sup> Cátedra de Química Analítica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA, CABA, Argentina, 1113

\* e-mail: celinatt@yahoo.com.ar

En organismos multicelulares, las células endoteliales y epiteliales constituyen interfaces de permeabilidad selectiva y los modelos in vitro construidos a partir de ellas permiten la investigación de los parámetros que controlan la integridad de las mismas y los procesos de transporte y el pasaje de moléculas<sup>1</sup>. Como alternativa a procedimientos que emplean moléculas fluorescentes, radioactivas o técnicas de microscopía, surgen metodologías no invasivas, basadas en la medición de la resistencia eléctrica transepitelial o transendotelial (TEER) de células crecidas sobre una membrana porosa. TEER es una herramienta experimental útil que permite definir y caracterizar un tejido funcional in vitro, evaluar la confluencia celular y estudiar los procesos de permeabilidad e integridad de dichas membranas celulares de manera objetiva a partir de una medición analítica altamente sensible<sup>2</sup>.

LPD-TEER es un dispositivo fabricado y diseñado en nuestro laboratorio; consta de un cabezal con un sistema de cuatro electrodos que se sumerge en la cámara donde crecen las células y un módulo de adquisición. Cuando las células crecen sobre una membrana semipermeable en la cámara y se alcanza el 100% de la confluencia, se observa un cambio significativo en los valores de resistencia eléctrica en comparación con el valor basal (a tiempo cero). Las mediciones se realizan mediante la aplicación de una señal de corriente alterna (AC) a través de los electrodos colocados a ambos lados de la monocapa celular, a una determinada frecuencia, y se mide la corriente y el voltaje que circula a través de dicha capa celular. Luego, mediante la ley de Ohm, se determina la resistencia de este sistema ( $R_{\text{celular}} = R_{\text{total}} - R_{\text{blanco}}$ ). De esta manera, LPD-TEER refleja la conductancia iónica de la vía paracelular en la monocapa epitelial, el flujo de agua, así como el tamaño de los poros de las uniones estrechas (a bajas frecuencias). El dispositivo desarrollado se calibró frente a soluciones patrones de KCl en el rango de valores de resistencia de 100 a 50000 ohms. Posteriormente, se procedió al uso de LPD-TEER para la evaluación de la confluencia celular de cultivos de células intestinales epiteliales CACO-2, alcanzándose la constitución de la monocapa a los 11 días de incubación.

La simplicidad de los experimentos que involucran la medición de TEER y la capacidad de correlacionar los resultados de TEER con otros experimentos de transporte hacen que el uso de esta técnica sea una herramienta analítica para comprender la fisiología de células endoteliales y/o epiteliales, y su interacción con moléculas blanco en el estudio de patologías y fármacos de diseño.

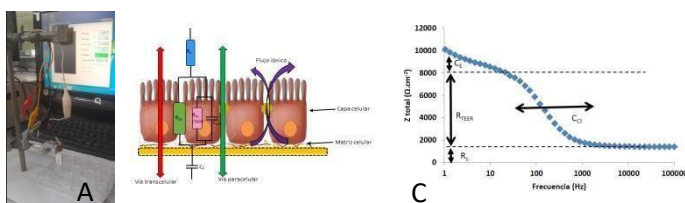


Figura 1. A) Fotografía del dispositivo LPD- TEER. B) Esquema de la monocapa de epitelio intestinal incluyendo el diagrama del circuito equivalente. C) Espectro de impedancia correspondiente al modelo en estudio

<sup>1</sup>Benson K, Cramer S, Galla HJ. Fluids Barriers CNS. (2013); 10: 5.

<sup>2</sup>Elbrecht DH, Long CJ, Hickman JJ. J Rare Dis Res Treat. (2016) 1(3): 46-52

## DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NEONICOTINOIDES TOTALES EN MIEL

**Cardenas, Matias<sup>a\*</sup>, Moressi, Marcela<sup>a</sup>, D'Eramo, Fabiana<sup>a</sup>.**

<sup>a</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico, Químicas y Naturales, UNRC. Instituto para el desarrollo agroindustrial y la salud (IDAS), CONICET-UNRC. Río Cuarto, Córdoba, Argentina, 5800.

\* mcardenas@exa.unrc.edu.ar

La agricultura representa una de las fuentes más significativas de emisión de plaguicidas al medio ambiente. Se estima que, en algunos casos, sólo el 0,1% de los plaguicidas aplicados alcanzan a la plaga de interés mientras que el 99,9% restante se distribuye en el medio ambiente<sup>1</sup>. Entre los insecticidas usados en agricultura los sistémicos del grupo neonicotinoides se han convertido en los plaguicidas más utilizados, ocupando el 25 % del mercado mundial. Más concretamente, imidacloprid (IMI), tiametoxam (TMX) clotianidina (CLO) y dinotefuran (DNT) son los neonicotinoides más aplicados y se ha demostrado que son tóxicos para especies no objetivo, como las abejas, con una dosis letal 50 (DL<sub>50</sub>) oral aguda que oscila entre 0,004 y 0,005 µg por abeja<sup>2-4</sup>. Siendo Argentina el tercer productor mundial de miel, lo que representa el 70 % del hemisferio sur del continente americano y la importancia de las abejas como polinizadores en el medio ambiente la detección de estos plaguicidas en el entorno de la colmena se vuelve cada más importante. Aquí, se presenta la detección electroquímica de la concentración global de CLO, DNT, IMI y TMX en simultaneo por voltamperometría de onda cuadrada en miel utilizando una celda convencional de 3 electrodos. La metodología analítica<sup>5</sup> consistió en obtener un único calibrado promedio, midiendo las corrientes individuales para cada analito a distintas concentraciones. Con este calibrado se logró monitorear la concentración de los neonicotinoides en muestras de miel con un límite de detección de  $8,28 \times 10^{-7}$  M para la viejas definición de la IUPAC y de  $8.27 \times 10^{-7}$  M para la moderna. La capacidad predictiva se evaluó empleando un diseño experimental multinivel, el ensayo de recuperación se analizó por regresión de mínimos cuadrados ponderados y se aplicó la prueba de región de confianza conjunta elíptica (EJCR), obteniendo un valor promedio de recuperación de un 98,12 con un 95% de confianza. Los ensayos de interferencia no exhibieron cambio considerado en la corriente neta de los analitos cuando se encontraban en solución. La metodología analítica fue validada por cromatografía de alta eficiencia con detector de arreglo de diodos obtenido una correlación estadísticamente significativa.

<sup>1</sup>Pimentel D, Levitan L. Pesticides: Amounts Applied and Amounts Reaching Pests. Bioscience (1986).

<sup>2</sup>Chen Z, Yao X, Dong F, Duan H, Shao X, Chen X, Yang T, Wang G, Zheng Y. Ecological toxicity reduction of dinotefuran to honeybee: New perspective from an enantiomeric level, 2019.

<sup>3</sup>Decio P, Ustaoglu P, Roat C, Malaspina O, Devaud J, Stöger R, Soller M. Acute thiamethoxam toxicity in honeybees is not enhanced by common fungicide and herbicide and lacks stress-induced changes in mRNA splicing, 2019.

<sup>4</sup>Gregorc A, Alburaki M, Rinderer N, Sampson B, Knight P, Karim S, Adamczyk J. Effects of coumaphos and imidacloprid on honeybee (Hymenoptera: Apidae) lifespan and antioxidant gene regulations in laboratory experiments, 2018.

<sup>5</sup>Johnson Z, Williams K, Chen B, Sheets R, Jared N, Li J, Smith E, Claussen J. Electrochemical Sensing of Neonicotinoids Using Laser-Induced Graphene, 2021.

### Agradecimientos

Universidad Nacional de Río Cuarto, secretaria de Ciencia y tecnología. Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

## Plataforma de un sensor electroquimioluminiscente basado en electrodos impresos de carbono modificados con nitruro de carbono grafítico/nanocristales de CdSe para la detección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Roodney Alberto Carrillo Palomino<sup>a\*</sup>, María Alicia Zon<sup>a</sup>, Héctor Fernández<sup>a</sup>,  
Gabriela Valeria Porcal<sup>b</sup>, Fernando Javier Arévalo<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Grupo de Electroanalítica (GEANA). Universidad Nacional de Río Cuarto. Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS, CONICET-UNRC), Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

<sup>b</sup>Grupo de Fotoquímica. Universidad Nacional de Río Cuarto. Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA, CONICET-UNRC), Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

\* e-mail: rcarrillo@exa.unrc.edu.ar

**Introducción:** la electroquimioluminiscencia (ECL) es una técnica altamente sensible. Combina la elevada sensibilidad de las técnicas de fluorescencia con el control que otorgan las técnicas electroquímicas.<sup>1</sup> Debido a las propiedades fluorescentes y electroquímicas de los nanocristales semiconductores, los nanocristales de CdSe (QD CdSe) son excelentes candidatos para desarrollar sensores basados en ECL. Sin embargo, cuando los QD CdSe se acoplan con estructuras gráficas de nitruro de carbono (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), se favorecen los procesos de emisión de luz electrogenerada debido a un mecanismo de transferencia de energía de resonancia (RET). Esta estrategia permite obtener materiales híbridos para desarrollo de sensores y biosensores electroquimioluminiscentes más sensibles.

El objetivo de este trabajo es desarrollar sensores electroquimioluminiscentes basados en electrodos serigrafados de carbono (ESC) modificados con QD CdSe/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para el desarrollo de sensores sensibles para la determinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Resultados:** en una primera etapa, se sintetizó el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mediante síntesis térmica a 550 °C usando como precursor urea. Posteriormente, sobre el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se sintetizaron los QD CdSe, formando el material híbrido QD CdSe/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Para ello, a una solución de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (0,1 mg mL<sup>-1</sup>) se le agregaron los precursores Cd<sup>2+</sup> y Se<sup>2-</sup> (0,007 y 0,0035 M, respectivamente) junto con los estabilizantes ácidos 3-mercaptopropiónico (AMP) y morfoli-estanosulfónico (MES). Se estudiaron las propiedades fotoquímicas y electroquímicas del material híbrido QD CdSe/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en función de las relaciones de concentración de los estabilizantes AMP y MES. Posteriormente se modificó el ESC con el híbrido QD CdSe/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y se analizaron las respuestas de ECL por cronoamperometría de salto múltiple por la vía de coreactante, tanto de manera anódica como catódica. Se encontró, para ambos procesos, que la intensidad de ECL es estable, reversible y que aumenta con la combinación de QD CdSe y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. También, hay un aumento de la intensidad de ECL con el incremento de AMP respecto al MES. Posteriormente, como prueba de concepto, se utilizó el sensor formado por QD CdSe/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> /ESC en la detección de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se encontró una dependencia inversamente proporcional entre la intensidad de ECL y la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se lograron determinar concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inferiores a 1 μM de manera altamente reproducible. Estos resultados nos permiten concluir que el sensor basado en QD CdSe/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> /ESC es un dispositivo sensible para detectar directamente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y técnicas (CONICET), Secretaría de Ciencia y Técnica de la UNRC.

<sup>1</sup> Bakker, E., Telting, M., Electrochemical sensors Analytical Chemistry, 74(12) (2002), 2781-2800.

## Estrategias analíticas para la cuantificación electroquímica de Fenitrotión

**Dennis A. Clavelo Sierra, Tomás E. Benavidez, Valeria Pfaffen\***

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

\* e-mail: valeria.pfaffen@unc.edu.ar

Los compuestos organofosforados (OP) son pesticidas comúnmente aplicados para matar una amplia gama de insectos en frutas, verduras y cultivos comerciales y agentes de guerra química. La función principal de los organofosforados es inhibir la actividad de la acetilcolinesterasa (AChE) que regula la liberación de acetilcolina, lo que provoca un efecto negativo sobre el sistema nervioso tanto en animales como en humanos. Como resultado, la presencia de residuos y metabolitos de plaguicidas en los alimentos, el agua y el suelo representan actualmente uno de los principales problemas de la química ambiental. El fenitrotión (O, O-dimetil O-(3-metil-4-nitrofenil) fosforotioato) es un plaguicida organofosforado de contacto y no persistente, utilizado en agricultura, horticultura, silvicultura y salud pública contra los insectos masticadores y chupadores de los cereales, algodón, frutas de huerta, arroz, hortalizas y bosques.

Con la introducción de los OP en el mercado en la década de 1970 y la creciente preocupación por la salud y su impacto ambiental potencial, se han desarrollado muchos métodos analíticos para su cuantificación. Sin embargo, la mayoría de estos métodos requieren procesos de separación complejos en el proceso de pretratamiento de muestras, equipos costosos y solventes tóxicos, consumen mucho tiempo, son complejos y requieren personal capacitado. Por su parte, debido a su alta sensibilidad, buena estabilidad y rentabilidad, los métodos electroquímicos son más ventajosos frente a los métodos tradicionales y entre las técnicas electroquímicas disponibles, la voltametría de onda cuadrada (VOC) ha demostrado ser una técnica de pulso muy sensible para la detección de moléculas orgánicas. El electrodo de mercurio y el electrodo de carbón vítreo se usaban comúnmente para detectar fenitrotión, como también hay un extenso desarrollo en el ámbito de los electrodos modificados.

En este trabajo se estudió el comportamiento electroquímico de fenitrotión en GCE en el rango de potencial de -1,0 V a 1,0 V. Se pudo observar que el fenitrotión exhibe un pico de oxidación y dos picos de reducción con un incremento notable de los potenciales de pico con el pH. El comportamiento observado permite designar a uno de los picos como la reducción (R1) irreversible del grupo nitro del fenitrotión a grupo hidroxilamina, que es responsable de la formación de un par de picos redox (O2 y R2) que relacionan la conversión reversible del grupo hidroxilamina en óxido nítrico. Se establecieron dos estrategias de cuantificación (método I y método II), trabajando en el método I con el proceso irreversible y en el Método II con la cupla redox. Se empleó la voltametría de onda cuadrada (VOC) para realizar las determinaciones analíticas. Se evaluaron los parámetros instrumentales que influyen en la definición del pico de corriente empleando un diseño de Box Bhenken con la corriente de pico como respuesta. Los parámetros instrumentales considerados en el diseño fueron la frecuencia, la amplitud de la onda y el escalón de potencial. Se observan diferencias estadísticamente significativas de todos los parámetros evaluados, como también de su interacción. Se evaluaron las cifras de mérito del método, pudiéndose concluir que ambos métodos pueden ser empleados para la determinación de fenitrotión.

## Plataforma de nanopartículas magnéticas para la determinación de Cu(II)

**Cecilia D. Costa<sup>a\*</sup>, Virginia E. Diz<sup>b</sup>, Delphine Talbot<sup>c</sup>, Agnès Bée<sup>c</sup>,  
Sébastien Abramson<sup>c</sup>, Graciela a. González<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> INQUIMAE, Universidad de Buenos Aires, CONICET, CABA, Argentina, C1428EHA

<sup>b</sup> DQIAQF, Universidad de Buenos Aires, CABA, Argentina, C1428EHA

<sup>c</sup> PHENIX, Sorbonne Université, CNRS, Paris, France, F-75005

\* costa@qi.fcen.uba.ar

Industrias como la galvanoplastia y electrónica emplean aguas de procesos con alto contenido de metales pesados, especialmente cobre. El tratamiento y reutilización del agua a nivel industrial constituyen un desafío global debido a la toxicidad, persistencia y bioacumulación de este metal<sup>1</sup>. Las nanopartículas de magnetita (NPM) son ampliamente utilizadas en la construcción de sensores electroquímicos de contaminantes, en particular de metales pesados, por su alta capacidad de adsorción superficial. Esta, a su vez, puede ser aumentada adicionando grupos funcionales a la superficie, controlando así también la sensibilidad y la selectividad<sup>2</sup>

En este trabajo se procedió a anclar grupos carboxilos a la superficie de las NPM de forma covalente. En este sentido se sintetizaron en primera instancia NPM por el método de coprecipitación a partir de FeCl<sub>3</sub> y FeCl<sub>2</sub><sup>3</sup>, las que fueron modificadas en una segunda etapa con 3-aminopropiltriethoxisilano (NPM@APTES). Posteriormente, los grupos aminos superficiales se utilizan como nucleófilos en la reacción con anhídrido succínico formando un enlace amida y dejando expuesto un grupo carboxilo (NPM@COOH). Presentamos las caracterizaciones de las diferentes instancias de síntesis realizadas por Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Difracción de rayos X (DRX), Magnetometría (VSM), Potencial Zeta y Termogravimetría (TGA) evidenciándose, por un lado, la presencia de la funcionalización; y por otro, la estabilidad del *core* superparamagnético de magnetita a lo largo de las distintas etapas de síntesis.

Basándonos en la propiedad magnética de las NP, hemos diseñado un electrodo magnético de carbón vítreo que permite, luego de incubar las NPM@COOH en las muestras, coleccionarlas e inmovilizarlas en su superficie para la determinación electroquímica sin empleo de mixturas poliméricas. El Cu(II) adsorbido en las NPM se sensa por voltametría cíclica en una solución de KNO<sub>3</sub> 0,1 M y luego las NPM son lavadas fácilmente regenerando la superficie rápidamente.

Se estudió el efecto del pH de la solución de Cu(II) en la respuesta electroquímica observándose mayores corrientes de reducción de Cu(II) con NPM@COOH a pH 2. Con estas nanopartículas y a este pH, en un posterior barrido anódico, es posible observar, además, la oxidación del catión indicando una fuerte adsorción del mismo sobre NPM@COOH.

Existe relación entre la corriente de oxidación y la concentración de Cu(II) entre 50 µM y 100 mM, lo cual se ajusta a las concentraciones típicas de baños industriales de electrodeposición de Cu(II) y permitiría el reacondicionamiento de estas soluciones y su recirculación en el ciclo productivo.

1. Kumar V, Dwivedi SK. Environmental Technol. Rev. 10, 238–254 (2021).
2. Iwuozor, Ighalo, Ogunfowora, Adeniyi, Igwegbe. J. Environ. Chem. Eng. 9, 105658 (2021).
3. Carlos L, Cipollone M, Soria D B, Moreno M S, Ogilby P R, García Einschlag F S, Mártireet D O. Sep. Purif. Technol. 91, 23–29 (2012).

Agradecimientos: Universidad de Buenos Aires, CONICET, ANPCyT, OPCW, CNRS.



## Biosensor enzimático electroquímico basado en poli-L-DOPA/Azure A y nanotubos de carbono para la cuantificación de Glutamato.

**Rocío A. Delpino<sup>a</sup>, Samanta Armonelli Fiedler<sup>b</sup>, Pablo López<sup>b</sup>,  
María Dolores Rubianes<sup>a\*</sup>, Marcela C. Rodríguez<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> INFIQC-CONICET, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Haya de la Torre s/N°, Córdoba, Córdoba, Argentina 5000

<sup>b</sup> Departamento de Química Biológica Dr. Ranwell Caputto-CIQUIBIC-CONICET, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina 5000

\* e-mail: dolores.rubianes@unc.edu.ar; marcela.rodriguez@unc.edu.ar

En los últimos años, se ha trabajado intensamente en la identificación de distintos biomarcadores en pacientes con esclerosis múltiple (EM) que contribuyan al diagnóstico y predicción de la progresión de la enfermedad. Entre ellos, el glutamato (Glu) en el líquido cefalorraquídeo (LCR) ha sido vinculado con los procesos de toxicidad y daño neuronal contribuyendo tanto en la actividad inflamatoria de la enfermedad como en su componente degenerativo. Asimismo, la toxicidad del Glu juega también un rol importante en otras enfermedades degenerativas del SNC, como Parkinson, Alzheimer, enfermedad cerebrovascular isquémica y trastornos psiquiátricos. Por esta razón, el Glu reviste una importancia significativa en el diagnóstico y predicción de la progresión de patologías neurodegenerativas. En la actualidad existen diferentes metodologías para la cuantificación de Glu. Entre estos, los más difundidos como HPLC y fluorescencia emplean equipos costosos, prolongados tiempo de preparación de muestras, operadores altamente calificados y carecen de sensibilidad y selectividad adecuadas. Por lo tanto, una interesante alternativa son los métodos electroquímicos ya que pueden desarrollarse metodologías portables, simples, de bajo costo, permitiendo análisis descentralizados, permitiendo determinaciones rápidas, reproducibles, altamente sensibles y selectivas. En este trabajo se reporta el diseño de un biosensor enzimático amperométrico para la cuantificación de L-Glu en LCR basado en la inmovilización de L-Glutamato deshidrogenasa (L-GDH), la cual cataliza la desaminación oxidativa del L-Glu, una reacción dependiente de  $\text{NAD}^+$  liberando  $\alpha$ -cetoglutarato,  $\text{NH}_3$  y  $\text{NADH}$ . Con este objetivo se modificó un transductor de carbono vitreo (GCE) para obtener una plataforma a partir de la electropolimerización de Levodopa (L-DOPA) en presencia de Azure A (Az-A) en una proporción 2:1, respectivamente, durante 60 min a 1,0 V. La plataforma se completa con la posterior inmovilización de una dispersión de 1,0 mg de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) en una solución de polietilenimina ( $\text{PEI}^+$ ) de 1,0 mg/ml, sobre la película poli-L-DOPA/Az-A. L-GDH fue inmovilizada por deposición empleando una solución conteniendo 0,20 mg de la enzima en *buffer* fosfato pH 7,40. Las propiedades de la película poli-L-DOPA/Az-A permiten efectuar las determinaciones de altamente sensibles y selectivas de L-Glu. Poli-L-DOPA impide la interferencia de ácido ascórbico (AA) que se encuentra en los fluidos biológicos, especialmente en LCR, mientras que Az-A cataliza la electrooxidación de  $\text{NADH}$  formado en la reacción enzimática, incrementando la sensibilidad de la cuantificación de L-Glu. La capa de MWCNT/ $\text{PEI}^+$  provee un entorno apropiado para la inmovilización robusta y estable de la enzima, generando una capa permeable para el acceso del cofactor hacia donde se encuentra el Az-A, contribuyendo al aumento de la sensibilidad. Se optimizaron las condiciones operativas de trabajo para alcanzar el mejor desempeño analítico del biosensor para la cuantificación amperométrica de L-Glu a -0,100 V en condiciones altamente sensibles sin interferencia de AA, aún en concentraciones mayores a las normales en fluidos biológicos. Este desarrollo abre las puertas para la obtención de un dispositivo que permita determinaciones descentralizadas, sensibles y selectivas de L-Glu, pudiendo esta plataforma también ser implementada en diseños miniaturizados que favorezcan la portabilidad y el uso de muy pequeños volúmenes de muestra.

## Desarrollo de un inmunosensor electroquímico no competitivo para la detección y cuantificación de clomazone en muestras de agua de río. Uso de fagos conjugados con nanocristales de CdSe como marcadores

**Aylén Di Tocco<sup>a\*</sup>, Roodney Alberto Carrillo Palomino<sup>b</sup>, Gabriela Valeria Porcal<sup>c</sup> María Alicia Zon<sup>b</sup>, Héctor Fernández<sup>b</sup>, Sebastián Noel Robledo<sup>a</sup>, Fernando Javier Arévalo<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Río Cuarto. Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS-UNRC-CONICET). Río Cuarto, Córdoba, Argentina, 5800

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto. Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS-UNRC, CONICET). Río Cuarto, Córdoba, Argentina, 5800

<sup>c</sup> Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto. Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA-UNRC, CONICET). Río Cuarto, Córdoba, Argentina, 5800

\* e-mail: aditocco@exa.unrc.edu.ar

El clomazone (CL) es un herbicida de amplio espectro usado en el cultivo de soja, algodón, arroz, caña de azúcar, maíz, tabaco y otros cultivos de hortalizas. Es un contaminante potencial del agua porque se aplica directamente al suelo y, dada su solubilidad ( $1100 \text{ mg L}^{-1}$ ), puede filtrarse a aguas superficiales y ser transportado por aguas subterráneas.<sup>1</sup> Existe una gran preocupación medioambiental por la bioacumulación de tales contaminantes en el ecosistema, particularmente en ambientes acuáticos rurales.<sup>2</sup> Por tal motivo, resulta de gran importancia el desarrollo de nuevas herramientas portátiles, rápidas, baratas y fáciles de usar que permitan el monitoreo de CL en aguas. En este trabajo, como una alternativa de rendimiento superior a los haptenos conjugados competitivos convencionales, presentamos el desarrollo de un inmunosensor electroquímico no competitivo, libre de enzimas, para la detección de CL en muestras de agua de río. Para ello, se usó un clon específico de un fago de la familia M13, conjugado con nanocristales de CdSe (fago CdSe NCs). El fago tiene la capacidad de reconocer el inmunocomplejo formado entre CL y el anticuerpo monoclonal anti-clomazone (CLmAb).

Para la construcción del inmunosensor electroquímico se utilizaron electrodos serigrafados de carbono (ESC) modificados con un compuesto formado por CLmAb, nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) y quitosano. La determinación de CL se realizó a partir de la disolución de los CdSe NCs en solución de HCL 0,1 M. El  $\text{Cd}^{+2}$  liberado se detectó por voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada, aplicando un potencial de acumulación ( $E_{ac}$ ) de  $-0,95 \text{ V}$  durante 300 s. Se optimizaron las variables experimentales involucradas en la construcción del inmunosensor electroquímico como la concentración de fago-CdSe NCs y de CLmAb. Cada una de las etapas de construcción del inmunosensor se monitorearon por espectroscopia de impedancia electroquímica y voltamperometría cíclica. Se construyó una curva de calibración en un intervalo de concentraciones entre  $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \times 10^2 \text{ ng mL}^{-1}$  de CL. Se obtuvo un límite de detección de  $38 \text{ pg mL}^{-1}$ , una sensibilidad de  $1,34 \text{ ng mL}^{-1}$ , con coeficientes de variación entre 5 y 25%, lo que indica que el inmunosensor propuesto fue sensible y reproducible. Este efecto es atribuido al gran número de CdSe NCs unidos a los fagos, que permitieron generar un efecto multiplicador de la señal. El inmunosensor propuesto fue utilizado para detectar CL en muestras de agua de río contaminadas "exprofeso", logrando porcentajes de recuperación cercanos al 100%.

Por todo lo mencionado, podemos afirmar que se logró desarrollar un inmunosensor electroquímico para la determinación de CL como una herramienta muy sensible para la detección y cuantificación de CL en aguas de río.

<sup>1</sup> Marjan S. Randelovic, M., J Taiwan Inst Chem Eng, 105 (2019) 115.

<sup>2</sup> Brucker, N., Menezes, C., Charão, M. F., da Silva, L. C., Oliveira, S., Stella, T., Rizzetti, T. M., Toxicol. Res., 10 (2011) 856

Agradecimientos La Dra. Aylén Di Tocco y el Ing. Roodney Alberto Carrillo Palomino agradecen a CONICET por su beca doctoral. Los autores también agradecen a FONCyT, CONICET y a la Secretaría de Ciencia y Técnica de la UNRC por su aporte financiero que permitieron llevar a cabo este trabajo.

## Plataforma microfluídica integrada con nanomateriales aplicada a la cuantificación del marcador tumoral PSA en muestras de suero de pacientes

**E. Felici<sup>a</sup>, M.D. Regiart<sup>a</sup>, P. Aranda<sup>a</sup>, G.A. Messina<sup>a</sup>, S.V. Pereira<sup>a</sup>,  
M.A. Fernández-Baldo<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Instituto de Química de San Luis, INQUISAL (UNSL- CONICET),  
Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, San Luis, Argentina, D5700BWS

\* e-mail: mbaldo@unsl.edu.ar

El cáncer de próstata es una enfermedad con una alta incidencia y mortalidad en hombres a nivel mundial <sup>1</sup>. El antígeno prostático específico (PSA) sérico es el principal biomarcador circulante de esta enfermedad en la práctica clínica <sup>2,3</sup>. En el presente trabajo, presentamos un dispositivo microfluídico portátil y reutilizable para la cuantificación de PSA en muestras de suero de pacientes. Este dispositivo comprende una plataforma microfluídica de polimetilmetacrilato acoplada con detección electroquímica. El microelectrodo de trabajo de platino se colocó en la región de salida del microcanal y se modificó con estructuras nanoporosas de oro (GNP) decoradas con nanofibras de carbono (CNF) mediante electrodeposición simultánea de precursores metálicos en presencia de CNF. Las estructuras CNF/GNP exhibieron propiedades atractivas, como una gran relación superficie/volumen, lo que aumenta la capacidad de inmovilización del anticuerpo monoclonal específico y el área electroactiva. Además, estas estructuras CNF/GNP fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido, espectrometría de dispersión de energía y voltamperometría cíclica. Para la reacción inmunoelectroquímica se emplearon anticuerpos monoclonales anti-PSA y peroxidasa de rábano picante (HRP). El límite de detección de la metodología desarrollada fue de 5 pg mL<sup>-1</sup>, con un rango lineal de 0,01 a 50 ng mL<sup>-1</sup>. Los coeficientes de variación para los ensayos intra e inter día fueron inferiores al 4,40 % y al 6,15 %, respectivamente. Además, se evaluó su desempeño clínico en muestras de sueros de 30 pacientes con cáncer de próstata. Este novedoso dispositivo podría representar una interesante herramienta analítica sensible, selectiva, portátil y reutilizable, que complementado a la clínica del paciente y al estudio específico por imagen, para su aplicación en el diagnóstico serológico de cáncer de próstata y en el seguimiento terapéutico de pacientes.

<sup>1</sup> Sung H, Ferlay J, Siegel RL, Laversanne M, Soerjomataram I, Jemal A, Bray F, CA Cancer J. Clin., 71 (2021) 209.

<sup>2</sup> Mottet N, Van den Bergh RCN, Briers E, Van den Broeck T, Cumberbatch MG, De Santis M, Fanti S, Fossati N, Gandaglia G, Gillessen S, et al., Eur. Urol., 79 (2021) 243.

<sup>3</sup> Neeli S, Sharma M, Musale A, Indian J. Health Sci. Biomed. Res., 14 (2021) 22.

### Agradecimientos

Los autores agradecemos a la Universidad Nacional de San Luis, a la Agencia Nacional de Promoción de la Ciencia y la Tecnología (PICT-2021-GRF-TI-00136) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) (PIP11220200100033CO).

## INMOVILIZACIÓN DE PEROXIDASA SOBRE UN ELECTRODO DE CARBONO MODIFICADO CON ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO Y NANOPARTÍCULAS DE ORO

**M.A. Ferroni<sup>a</sup>, A.E. Takara<sup>a</sup>, J. Raba<sup>a</sup>, G.A. Messina<sup>a</sup>, F.A. Bertolino<sup>a</sup>, S.V. Pereira<sup>a\*</sup>.**

<sup>a</sup>INQUISAL, Universidad Nacional de San Luis, CONICET, San Luis, Argentina. 5700

\* andreferroni@gmail.com

En este trabajo se describe la inmovilización de la enzima peroxidasa de rábano picante (PRP)<sup>1</sup> y la detección de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sobre la superficie de un electrodo de carbono vítreo (ECV) modificado por electrodeposición de óxido de grafeno reducido (OGR) y nanopartículas de oro (NPsO). La síntesis del óxido de grafeno (OG) se realizó según el Método de Hummers modificado<sup>2</sup> y por deposición, se colocaron 10 µL de la suspensión sobre la superficie del ECV dejándolo secar bajo lámpara. Posteriormente, se procedió a la reducción del OG por voltamperometría cíclica aplicando un rango de potencial de 0 a -1500 mV (20 ciclos) a una velocidad de barrido de 100 mV s<sup>-1</sup> en una solución 0,5 mol L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub> a pH 4,00 en buffer acetato. Se procedió a electrodepositar las NPsO sobre el electrodo previamente modificado en una solución de HAuCl<sub>4</sub> 0,6 mmol L<sup>-1</sup> en medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> aplicándose un potencial fijo de -200 mV durante 60 s. Para corroborar la modificación del electrodo, se testeó en una solución de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup> 1 mmol L<sup>-1</sup> con KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como electrolito soporte, generándose una señal mayor respecto del electrodo ECV/OGR. Para la inmovilización de la enzima, el electrodo ECV/OGR/NPsO se sumergió e incubó en una solución de ácido lipóico (ALP) 0,04 mol L<sup>-1</sup> en EtOH/H<sub>2</sub>O 75/25 v/v durante 4 h a temperatura ambiente. Seguidamente, se realizaron lavados con buffer 0,01 mol L<sup>-1</sup> PBS pH 7,20 y se secó con gas N<sub>2</sub>. En esta etapa, el ALP se unió covalentemente a los átomos de oro de la superficie del electrodo por medio de los grupos tioles formando una monocapa. Seguidamente, el electrodo modificado se puso en contacto con una solución de N-hidroxisuccinimida (NHS) y 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida hidrocloreto (EDC) 0,04 mol L<sup>-1</sup> en buffer PBS y se incubó por 3 h a temperatura ambiente. Luego, se lavó con buffer PBS y se almacenó hasta su utilización. En esta fase se produce la activación de los grupos carboxilos del ALP para su posterior unión covalente a los grupos amino de la enzima. En el último paso, el electrodo modificado se sumergió durante 15 h a 4°C en una solución de PRP 0,25 mg mL<sup>-1</sup> en buffer PBS y antes de ser utilizado se lavó con el mismo buffer. Luego el electrodo ECV/OGR/NPsO-PRP (trabajo) se introdujo en una celda electroquímica compuesta por un electrodo de Ag/AgCl en NaCl 3 mol L<sup>-1</sup> (referencia) y un contraelectrodo de Pt (auxiliar) de gran área. La cual contenía una solución de 5 mL de buffer citrato, 0,01 mol L<sup>-1</sup>, pH 5,00 en presencia de 1 mmol L<sup>-1</sup> catecol (QH<sub>2</sub>) y de adiciones sucesivas de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La enzima PRP catalizó la reducción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O con la consecuente oxidación del mediador electroquímico QH<sub>2</sub> a o-benzoquinona (Q). La posterior reducción electroquímica de Q a QH<sub>2</sub> fue detectada sobre la superficie del electrodo de trabajo a -100 mV vs Ag/AgCl en NaCl 3 mol L<sup>-1</sup>. La intensidad de corriente generada como respuesta analítica fue directamente proporcional a la actividad enzimática y consecuentemente a la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada al sistema.

<sup>1</sup>Liu, X., Zhang, Q., Li, M., Qin, S., Zhao, Z., Lin, B.,... & Li, C. (2023). Horseradish peroxidase (HRP) and glucose oxidase (GOX) based dual-enzyme system: Sustainable release of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and its effect on the desirable ping pong biodegradation mechanism. *Environmental Research*, 229, 115979.

<sup>2</sup>Takara, E. A., Pereira, S. V., Scala-Benuzzi, M. L., Fernández-Baldo, M. A., Raba, J., & Messina, G. A. (2019). Novel electrochemical sensing platform based on a nanocomposite of PVA/PVP/RGO applied to IgG anti-Toxoplasma gondii antibodies quantitation. *Talanta*, 195, 699-705.

## Novedoso nanomaterial híbrido basado en nanotubos de carbono de pared múltiple y MOF-199 para el sensado electroquímico de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Pablo Gallay<sup>a\*</sup>, Virginia Vaschetti<sup>b</sup>, Eugenio Ota<sup>c</sup>, Pablo Dalmaso<sup>b</sup>, Gustavo Rivas<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> INFIQC, CONICET-UNC, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 5000

<sup>b</sup> CIQA, CONICET, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina, 5016

<sup>c</sup> Department of Chemistry and Materials, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda, Japan, 386-8567

\* e-mail: pablogallay@hotmail.com

Los nanotubos de carbono (CNTs) han sido ampliamente usados para el desarrollo de sensores electroquímicos debido a sus propiedades intrínsecas tales como su gran área superficial, su actividad catalítica hacia diferentes analitos y la facilidad que ofrecen para su funcionalización. Sin embargo, a pesar de estas propiedades, se requiere un paso previo de dispersión/funcionalización, covalente o no covalente, antes de emplear estas nanoestructuras en la construcción de sensores electroquímicos. En este contexto, las estructuras metal-orgánicas (MOFs) se posicionan como una nueva generación de agentes dispersantes, las cuales podrían favorecer la formación de una red de conducción interconectada que propicia la transferencia de carga.

Este trabajo presenta: i) el primer estudio sobre el uso de MOF-199 como agente dispersante de CNTs de pared múltiple (MWCNTs), ii) el efecto de distintas variables experimentales (concentración de MWCNTs, concentración de MOF-199, tiempo de aplicación de ultrasonido) sobre la electroactividad y estabilidad del nanomaterial híbrido resultante, y iii) la aplicación analítica de sensores electroquímicos desarrollados con MWCNT–MOF-199 para la determinación de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Los nanohíbridos MWCNT–MOF-199 fueron caracterizados empleando técnicas electroquímicas (CV, amperometría) y microscopía SEM acoplada a EDX, siendo el óptimo obtenido con 0,50 mg mL<sup>-1</sup> de MWCNTs dispersos en 1,00 mg mL<sup>-1</sup> de MOF-199, preparado en Nafion 0,1%, y 30 min de sonicado. Con fines analíticos, se estudió la respuesta amperométrica a -100 mV de electrodos de carbono vítreo (GCE) modificados con el nanohíbrido óptimo (GCE/MWCNT–MOF-199) en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obteniéndose una sensibilidad de (12,7 ± 0,2) mA M<sup>-1</sup> y un límite de detección de 2 μM. De manera comparativa, se evaluó la respuesta de GCE modificado con MWCNTs (GCE/MWCNT) o con MOF-199 (GCE/MOF-199). En ambos casos, la sensibilidad fue considerablemente menor que la obtenida sobre GCE/MWCNT–MOF-199, siendo (0,115 ± 0,08) mA M<sup>-1</sup> para GCE/MWCNT y (0,0088 ± 0,0003) mA M<sup>-1</sup> para GCE/MOF-199.

A partir del análisis de la *performance* hacia H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de las diferentes plataformas estudiadas, se puede indicar que la asociación del MOF-199 y los MWCNTs permite un gran sinergismo en la reducción de dicho (bio)analito y, a partir de ello, el desarrollo de una nueva plataforma electroquímica para la cuantificación sensible de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Agradecimientos: Los autores agradecen a CONICET, ANPCyT, SECyT-UNC y SCTyP-UTN por el apoyo financiero recibido.

## Construcción de un sensor electroquímico basado en el uso de nanomateriales híbridos para la cuantificación simultánea de vitaminas e isoflavonas

**Gegenschatz, Sofia Agustina<sup>ac\*</sup>, Gutiérrez, Fabiana Andrea<sup>ab</sup>, Teglia, Carla Mariela<sup>ab</sup>, Sequín, Christian Javier<sup>bd</sup>**

<sup>a</sup> Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, Santa Fe, Argentina.

<sup>b</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, Buenos Aires, Argentina

<sup>c</sup> Cátedra de Química Analítica, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Ruta pcial. 11 km 10.5. Oro Verde, Entre Ríos, Argentina.

<sup>d</sup> Cátedra de Química Orgánica y Biológica, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Ruta pcial. 11 km 10.5. Oro Verde, Entre Ríos, Argentina.

\* e-mail: sofia.gegenschatz@gmail.com

Las vitaminas son necesarias para el desarrollo humano y animal. Cada una de ellas ejerce una función particular en los procesos metabólicos.<sup>1</sup> Las isoflavonas, compuestos estructuralmente parecidos a las hormonas esteroides, juegan roles importantes en la salud humana y el crecimiento tumoral. Esta información demuestra la gran importancia de estos compuestos en la salud, por lo tanto, se busca el control de los contenidos de estos en alimentos.

En la actualidad, gracias a la alta demanda en el análisis de un sinfín de analitos, se requiere el desarrollo de nuevas metodologías analíticas que resulten simples, sensibles y selectivas, con el requerimiento de volúmenes pequeños de muestras, con el objetivo de mejorar el desempeño analítico y desarrollar novedosos dispositivos para la detección de indicadores específicos. En este sentido, el desarrollo de sensores electroquímicos se ha convertido en una alternativa eficiente, rápida y económica para el control de la calidad medioambiental y seguridad alimentaria. Durante el desarrollo se hace uso de nanomateriales que, junto con el uso de herramientas quimiométricas y métodos de extracción y preconcentración de analitos, generen resultados robustos, con la sensibilidad, selectividad y rapidez necesaria para la cuantificación.

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un nuevo sensor electroquímico empleando electrodos de carbono vítreo (GCE) modificados con una dispersión de nanopartículas de paladio soportadas sobre carbón vulcan (CV-Pd) para la determinación simultánea de riboflavina, ácido fólico, genisteína y daidzeína.

Se construyeron diseños experimentales a fin de optimizar las condiciones de construcción del sensor y las condiciones experimentales, con el objetivo de obtener la máxima intensidad de corriente y la mejor resolución de las señales analíticas. Por su parte, se estudió a través de la velocidad de barrido el comportamiento de los analitos. Finalmente, se determinaron las cifras de mérito correspondientes y se completó la validación de la metodología desarrollada.

Los resultados muestran que GCE/CV-Pd es una alternativa válida para el desarrollo de sensores electroquímicos mediante la utilización de materiales nanoestructurados y permite determinar de una manera simple, eficiente y en simultáneo riboflavina, ácido fólico, genisteína y daidzeína en muestras reales.

<sup>1</sup> Vitaminas y salud. Offarm. 23. 8.96- 106.2004. Pérez Ríos, Mónica. Ruano, Alberto

## Impedancia a una única frecuencia para la evaluación de inmunosensores impedimétricos

**José Iván González Jorge<sup>a,b\*</sup>, María Celina Bonetto<sup>a</sup>, Santiago Sobral<sup>a</sup>,  
Ana Laura Rinaldi<sup>b</sup>, Alejandro Ferrari<sup>c</sup>, Romina Carballo<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> IQUIFIB-CONICET, CABA, Argentina, 1113

<sup>b</sup> Cátedra de Química Analítica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA, CABA, Argentina, 1113 <sup>c</sup> Instituto Nacional del Agua, Sub SEDE INA-CIRSA

\* e-mail: jgonzalez930209@gmail.com

En el desarrollo de sensores impedimétricos para inmunodetección el principal desafío reside en lograr electrodos con alta sensibilidad y área efectiva, pero con elevada resistencia al ensuciamiento o *fouling* debido a la adsorción inespecífica de proteínas. Por un lado, el empleo de (nano)materiales que permitan la construcción de estructuras jerárquicas desde lo micro a lo nano ofrecen enormes ventajas en el diseño de estrategias de fabricación de bajo costo y reproducibles<sup>1</sup>. Por otra parte, los avances en el desarrollo de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a una única frecuencia óptima resultan prometedores y competitivos frente al análisis tedioso de la resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) que surge del ajuste de todos los datos a un circuito eléctrico equivalente<sup>2</sup>.

En este trabajo presentamos y evaluamos: electrodos de oro (EAu de 0,36 cm<sup>2</sup> de área geométrica) y superficies de electrodos construidas a partir de la electrodeposición de nanopartículas de oro (NpAu) sobre electrodos impresos descartables (SPE) y su posterior modificación con tioles o polímeros (polidopamina) a fin de incluir grupos funcionales COOH o NH<sub>2</sub> para la incorporación (covalente o no) de proteínas (antígenos o anticuerpos). Nuestro objetivo es la caracterización morfológica y el análisis impedimétrico de dichas superficies a fin de establecer una situación de compromiso entre la respuesta electroquímica del sensor, el eficiente grado de funcionalización, la rugosidad y porosidad del sustrato, los efectos de la doble capa y las limitaciones en el transporte de masa frente a la cupla redox de prueba (Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3/4-</sup>) dependiendo de la arquitectura de la modificación y de la unión de la molécula objetivo. Se prepararon electrodos modificados con distintas concentraciones de tiol (16-SH/EAu) o de dopamina (PDANpAuSPE) para evaluar el sensado de gliadina-antigliadina y la interferencia de albumina. Se obtuvieron las imágenes por microscopia electrónica de barrido (SEM) y las mediciones de EIS en el rango de 100 KHz a 0,1 Hz frente a 5 mM de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3/4-</sup> en KCl. En nuestro laboratorio, se desarrolló un software que permitió el análisis de los datos, se estudió la frecuencia óptima y el parámetro de la impedancia compleja que mejor correlaciona con la funcionalización de la superficie (<https://jgonzalez930209.github.io/graf-web/>).

La impedancia imaginaria ( $Z_i$ ) resultó ser proporcional a la concentración del analito para todos los sistemas; sin embargo, la frecuencia óptima es diferente para cada arquitectura, condicionado por la porosidad de la superficie y el tamaño de la proteína.

<sup>1</sup>E. González-Martínez, S. Saem, N. Beganovic, J. Moran-Mirabal. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2023), 62, e202218080.

<sup>2</sup>A. Rinaldi, R. Carballo. *Sensors Actuators B Chem.* 228 (2016) 43–52

## Desarrollo de sensores ultrasensibles combinando amplificación isotérmica de ADN en nanoporos de estado sólido

**Marcos Ezequiel Gramajo<sup>1\*</sup>, Agustina Cagnoni<sup>1</sup>, María Eugenia Toimil-Molares<sup>2,3</sup>,  
Christina Trautmann<sup>2,3</sup>, Yi Lu<sup>4</sup>, Omar Azzaroni<sup>5</sup> y Ana Sol Peinetti<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> INQUIMAE (CONICET), Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup> GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, 64291 Darmstadt, Germany

<sup>3</sup> Technische Universität Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany

<sup>4</sup> Department of Chemistry, University of Texas at Austin- Austin, Texas, United States

<sup>5</sup> Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), CONICET, Boulevard 113 y 64, 1900 La Plata, Argentina

\*e-mail: mgramajo@qi.fcen.uba.ar

Un desafío para la detección de patógenos infecciosos es el bajo límite de detección (LoD) requerido<sup>1</sup>. Tanto virus como bacterias pueden ser peligrosos para la salud humana en concentraciones tan bajas como una única partícula y es por eso que se requieren de técnicas específicas y ultrasensibles para la detección de los mismos.

Para lograr sensores con muy bajo LoD, se diseñó una estrategia que acopla dos sistemas de amplificación. Por un lado, una técnica de amplificación isotérmica de ADN se usa para convertir cada evento de unión en múltiples moléculas generadoras de señales en un período de tiempo relativamente corto. Entre varios métodos de amplificación de ADN, la amplificación por círculo rodante (*Rolling Circle Amplification, RCA*)<sup>2</sup> representa una opción atractiva debido a su excelente poder de amplificación. Por otro lado, hicimos uso del efecto de confinamiento en nanoestructuras<sup>3</sup>, llevando a cabo esta reacción en un nanoporo de estado sólido. De esta manera buscamos obtener un sensor fácil de utilizar, rápido y muy sensible.

Dentro de un nanoporo contenido en una membrana de PET (polietileno tereftalato), se inmovilizó la enzima polimerasa phi29. La enzima puede comenzar la amplificación isotérmica en presencia de un templado cíclico, un *primer* y nucleótidos. La amplificación RCA puede generar cadenas de ADN de un largo de hasta 6 kb. Si esta cadena de ADN se produce en un espacio confinado de tamaños nanométricos, se generan diferencias en las propiedades eléctricas del sistema las cuales son medibles a partir de curvas de corriente vs potencial, incluso a concentraciones muy bajas del *primer*.

En nuestro trabajo, primero se optimizó la inmovilización de la polimerasa phi29 siguiendo experiencias previas del grupo<sup>4</sup>. El segundo paso fue la puesta a punto de la reacción de RCA en solución *bulk* (temperatura, tiempo de ensayo, concentraciones óptimas) lo cual fue seguido mediante geles de electroforesis. Por último, se realizaron medidas dentro del nanoporo. Se trabajó con dos analitos de interés, que permiten demostrar la versatilidad del método. Por un lado, se utilizó esta estrategia para detectar miARN-21, el cual es un biomarcador de diversos tipos de cáncer. En este caso logramos llegar a medir concentraciones del orden de 30 atomolar miARN-21 en un ensayo de 30 min. Por el otro, se acopló el sistema con el clivaje de una DNazima, para la detección de *E.coli*.

Estos resultados muestran que el sistema desarrollado permite la detección ultrasensible de analitos, en ensayos rápidos y que pueden aplicarse a diferentes tipos de *target*.

<sup>1</sup>Wu, Y., Tilley, R. D., & Gooding, J. J., *Journal of the American Chemical Society*, 141(3), (2019) 1162–1170.

<sup>2</sup>Ali, M. M., Li, F., Zhang, Z., Zhang, K., Kang, D. K., Ankrum, J. A., Le, X. C., & Zhao, W. *Chemical Society Reviews*, 43(10), (2014) 3324–3341.

<sup>3</sup>Sexton, L. T., Horne, L. P., & Martin, C. R. *Molecular BioSystems*, 3(10), (2007) 667–685.

<sup>4</sup>Pérez-Mitta, G., Peinetti, A. S., Cortez, M. L., Toimil-Molares, M. E., Trautmann, C., & Azzaroni, O. *Nano Letters*, 18(5), (2018) 3303–3310.



## Inmunosensor electroquímico basado en papel con un nanocompósito de carbono decorado con oro nanoporoso para la determinación de zearalenona

A. Laza<sup>a</sup>, A. Godoy<sup>a</sup>, M.A. Ferroni<sup>a</sup>, E. Gonzalez Abella<sup>a</sup>, J. Raba<sup>a</sup>, F.A. Bertolino<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> INQUISAL, Departamento de Química. Universidad Nacional de San Luis, CONICET, Chacabuco 917 (D5700BWS), San Luis, Argentina

\* e-mail: bertolin@unsl.edu.ar

En la actualidad, la contaminación por micotoxinas en cereales y aguas residuales representa un riesgo para la salud del consumidor<sup>1,2</sup>. Este trabajo describe el diseño de un dispositivo microfluídico basado en papel, simple, sensible y de bajo costo con detección electroquímica para la determinación de zearalenona (ZEA).

El inmunosensor microfluídico fue construido en una plataforma de papel mediante el proceso de impresión en cera. El electrodo de trabajo de carbono grafito modificado con nanomaterial basado en carbono decorados con nanoporos de oro mostró una mayor área superficial, sensibilidad y rendimiento analítico. Los electrodos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva e impedancia electroquímica y voltamperometría cíclica.

La etapa de cuantificación se llevó a cabo a través de un inmunoensayo competitivo donde los anticuerpos específicos anti-ZEA se inmovilizaron covalentemente sobre la superficie del electrodo, y en presencia del conjugado enzimático (ZEA-HRP), sustrato y catecol, se detectó el analito sobre el electrodo de trabajo aplicando un potencial de - 100 mV frente a un electrodo de pseudoreferencia de tinta de plata. Se obtuvo una curva de calibración con un rango lineal entre 25 y 1000 ng mL<sup>-1</sup> ( $r^2=0,998$ ), y los límites de detección y cuantificación para el inmunosensor electroquímico fueron de 4,40 y 14,90 ng mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Los coeficientes de variación para los ensayos intra- e inter- día fueron inferior al 5%. Además, se estudió la selectividad del sensor frente a otras micotoxinas, ya sean producidas o no por el mismo hongo, y metabolitos de zearalenona.

Por lo tanto, estos dispositivos representan un enfoque prometedor para sensores microfluídicos electroquímicos basados en papel, acoplados a teléfonos inteligentes, como una herramienta rápida y portátil para la detección *in situ* de micotoxinas en muestras reales.

<sup>1</sup> Tsagkaris AS, Nelis JLD, Campbell K, Elliott CT, Pulkrabova J, Hajslova J, Microfluidic Biosensors (2023) 233.

<sup>2</sup> Pan Y, Mao K, Hui Q, Wang B, Cooper J, Yang Z, TrAC Trends in Analytical Chemistry 157 (2022) 116760.

## DESARROLLO DE ELECTRODOS DE CARBONO VÍTREO (GC) MODIFICADO CON NANOCORNOS DE CARBONO (SWCNH) Y NAFION (NF) PARA LA DETERMINACIÓN DE Cd.

**Fabiana Liendo<sup>a\*</sup>, Rodrigo Segura<sup>a</sup>, María Jesús Aguirre<sup>a</sup>.**

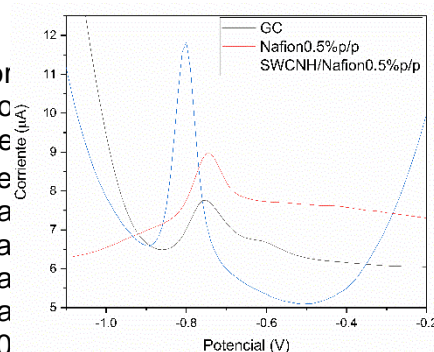
<sup>a</sup> Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile, 9170022.

\* e-mail: fabiana.liendo@usach.cl

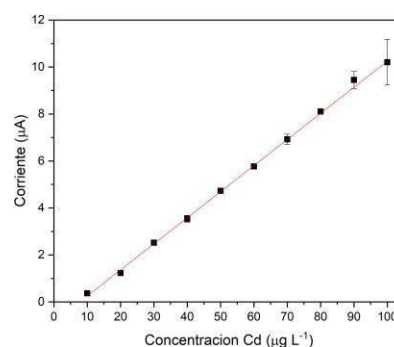
La contaminación por metales pesados, como el Cd, tiene efectos nocivos sobre los ecosistemas y los seres humanos<sup>1</sup>, por lo que diferentes organizaciones internacionales regulan su concentración en alimentos, agua y el medio ambiente<sup>2</sup>. En este contexto, es necesario desarrollar dispositivos rápidos, sensibles, confiables y portátiles que permitan su detección a nivel de trazas y ultratrazas. Las técnicas electroanalíticas basadas en electrodos modificados son una excelente alternativa a las técnicas convencionales<sup>3</sup>. Los nanomateriales de carbono, como los nanocuernos de carbono, presentan una gran área específica y alta conductividad que los hacen atractivos para ser usados en la modificación de electrodos de trabajo. En este trabajo se utilizan electrodos de carbono vítreo (GC) modificados con nanocuernos de carbono (SWCNH) y Nafion (NF) para la determinación de Cd(II) en matrices acuosas mediante la técnica de voltamperometría de redisolución.

Los electrodos GC y GC/SWCNH se caracterizaron por voltamperometría cíclica, utilizando el par redox ferri-ferrocianuro de potasio ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4-}$ ) 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, electrodo de referencia Ag/AgCl y un auxiliar de platino electrodo. A partir de la gráfica de la corriente (i) versus la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $V^{1/2}$ ) se determinó que el proceso estaba controlado por difusión ( $R^2 > 0,99$ ), además se calculó el área electroactiva usando la ecuación de Randles-Sevcik y la pendiente de la recta. Se obtuvo un área electroactiva de 0,100 cm<sup>2</sup> ± 0,005 para GC y de 0,160 cm<sup>2</sup> ± 0,010 para GC/SWCNH.

El electrodo GC/SWCNH fue utilizado para la detección de Cd(II) en buffer formiato pH 4,5, con un potencial de acumulación de -1,2V por 90s, aplicando un preacondicionamiento a +0,2V por 30s. Para mejorar la estabilidad de las mediciones se incorporó Nafion el cual es una resina polimérica que favorecer la estabilidad mecánica del agente modificador y además mejorar el proceso de preconcentración. La Figura 1 muestra que GC/SWCNH/NF aumenta significativamente la corriente para Cd(II) en comparación con GC y GC/NF, evidenciando un efecto sinérgico de NF y SWCNH. Con los parámetros optimizados se construyó una curva de calibrado entre 10,0 y 100,0 µg L<sup>-1</sup> de Cd (Figura 2) presentando un límite de detección y cuantificación de 1,7 y 5,7 µg L<sup>-1</sup> respectivamente.



**Figura 1.** Voltamogramas obtenidos al usar los electrodos GC, GC/Nafion, GC/SWCNH/Nafion en buffer formiato a pH 4.5 para la detección de 40 ppb de Cd.



**Figura 2.** Curva de calibrado para la determinación de Cd usando el electrodo GC/SWCNH/Nafion.

<sup>1</sup> Chen, R., Sheehan, T. "Capacitive deionization and electrosorption for heavy metal removal", *Environmental Science: Water Research & Technology*, Illinois, 2020, p. 258- 282.

<sup>2</sup> Alves, G., M., Rocha. "Multi-element determination of metals and metalloids in waters and wastewaters, at trace concentration level, using electroanalytical stripping methods with environmentally friendly mercury free-electrodes: A review.", *Talanta*, Porto, 2017, p. 53-68.

<sup>3</sup> Hrastnik, N., Jovanovski, V. "In-situ prepared copper film electrode for adsorptive stripping voltammetric detection of trace Ni (II)", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Ljubljana, 2020, p. 127637.

Agradecimientos: Vicerrectoría de Postgrado VIPO, Universidad de Santiago de Chile.

## **Dos pájaros de un tiro en inmunolectroanálisis: integración de las propiedades de exfoliación e inmunoafinidad de nanotubos de carbono funcionalizados no covalentemente con inmunoglobulina G humana**

**Michael López Mujica<sup>a\*</sup>, Alejandro Tamborelli<sup>a,b</sup>, Virginia Vaschetti<sup>b</sup>, Carolina Espinoza<sup>c,d</sup>, Soledad Bollo<sup>c,d</sup>, Pablo Dalmasso<sup>b</sup> y Gustavo Rivas<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones de Físicoquímica de Córdoba, CONICET, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, CP 5000

<sup>b</sup> Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental, CONICET, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina, CP 5016

<sup>c</sup> Centro de Investigación de Procesos Redox, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile, CP 1007

<sup>d</sup> Departamento de Química Farmacológica y Toxicológica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile, CP 1007

\* e-mail: mlopezmujica@unc.edu.ar

Los nanomateriales de carbono juegan un papel crucial en la construcción de (bio)sensores electroquímicos, debido a sus múltiples posibilidades de funcionalización y a su excelente conductividad eléctrica, lo que los convierte en materiales ideales para el mejoramiento de la transducción de señales analíticas. El apilamiento por interacción de tipo  $\pi$ -stacking hace que sean insolubles en la mayoría de los solventes habituales, por lo que su modificación es un aspecto clave para su empleo en el desarrollo de (bio)sensores. De esta manera, la selección racional de biomoléculas para la funcionalización es un aspecto de suma importancia, ejerciendo influencia directa en las propiedades y aplicaciones finales de los nuevos materiales sintetizados.

En este trabajo se reporta por primera vez la funcionalización no covalente de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) con inmunoglobulina G humana (IgG). Esta metodología, no sólo confiere propiedades de inmunoafinidad a las nanoestructuras de carbono, sino que innova en la forma de preparación de inmunosensores, permitiendo obtener una plataforma multipropósito para la construcción de futuros dispositivos con el objetivo de detectar diversos anticuerpos.

Para lograr una efectiva exfoliación, se llevó a cabo la sonicación de una mezcla de MWCNTs ( $2,5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) e IgG ( $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ) durante 30 min, empleando agua como solvente. Se realizaron caracterizaciones del nuevo nanohíbrido (MWCNT-IgG) por técnicas electroquímicas (CV y EIS), espectroscopía (FTIR) y microscopías (SECM y SEM). Los resultados obtenidos indicaron la exitosa exfoliación de las nanoestructuras de carbono por parte de la IgG, la cual a pesar las drásticas condiciones de preparación del nanohíbrido, conserva sus propiedades de inmunorreconocimiento en presencia del anticuerpo anti-inmunoglobulina G humana (anti-IgG). Esta novedosa estrategia sirve como puntapié inicial para la construcción de futuros dispositivos inmunosensores capaces de detectar biomarcadores de relevancia clínica asociados a diversas enfermedades.

<sup>1</sup>Mujica ML, Tamborelli A, Vaschetti V, Espinoza LC, Bollo S, Dalmasso PR, Rivas GA, Microchimica Acta, 190 (2023) 73.

Agradecimientos: Al apoyo financiero e institucional de ANPCyT-FONCyT, CONICET, SECyT-UNC y SCTyP-UTN de Argentina, y ANID-Fondecyt de Chile.

## Aplicaciones analíticas de un nuevo nanohíbrido obtenido a partir de nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con inmunoglobulina G humana

**Michael López Mujica<sup>a\*</sup>, Alejandro Tamborelli<sup>a,b</sup>, Pablo Dalmasso<sup>b</sup> y Gustavo Rivas<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones de Físicoquímica de Córdoba, CONICET, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, CP 5000

<sup>b</sup> Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental, CONICET, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina, CP 5016

\*e-mail: mlopezmujica@unc.edu.ar

Los nanotubos de carbono han demostrado ser eficientes en el desarrollo de (bio)sensores electroquímicos debido a sus conocidas propiedades. Sin embargo, presentan baja o nula solubilidad en una gran variedad de solventes. Por ello, se ha planteado su funcionalización con diversas moléculas las cuales, además de solubilizarlos, les confieren distintas propiedades a las nanoestructuras de carbono. En tal sentido, se seleccionó la inmunoglobulina G humana (IgG) como agente de funcionalización no covalente de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), la cual resultó ser muy efectiva como exfoliante, y se comprobó, mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), que conserva sus propiedades de inmunorreconocimiento dentro del nanohíbrido resultante MWCNT-IgG. Teniendo en cuenta estos dos aspectos importantes, se planteó la construcción de (bio)sensores basados en *i*) las propiedades de inmunorreconocimiento de la IgG en el nanohíbrido y

*ii*) la actividad electrocatalítica de los MWCNTs exfoliados. Es así como, a modo de prueba de concepto y para evaluar las aplicaciones analíticas del nuevo nanohíbrido, se desarrollaron dos sensores electroquímicos modelo: *i*) un inmunosensor impedimétrico para la detección del anticuerpo anti-inmunoglobulina G humana (anti-IgG), aprovechando las propiedades de inmovilización de las IgG presentes en el nanohíbrido (rango lineal: 5-50  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ; límite de detección: 2  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), y *ii*) un sensor voltamperométrico para la cuantificación de ácido úrico aprovechando la electroactividad de los MWCNTs exfoliados (rango lineal: 5,0 x 10<sup>-7</sup>- 5,0 x 10<sup>-6</sup> M; límite de detección: 165 nM).

De manera adicional, se empleó el nanohíbrido MWCNT-IgG como plataforma base para el desarrollo de un genosensor impedimétrico para la cuantificación del gen BRCA1, un biomarcador para el diagnóstico temprano de cáncer de mama, a través de la adsorción de la sonda de captura sobre GCE/MWCNT-IgG, favorecida por la interacción electrostática entre el exoesqueleto de ADN y la densidad de carga positiva de las IgG al pH de trabajo. Los resultados mostraron una respuesta lineal a las concentraciones de BRCA1 entre 10<sup>-15</sup> y 10<sup>-10</sup> M, un límite de detección de 0,3 fM y una reproducibilidad del 4,0 %. Además, se cuantificó el biomarcador en muestras de suero humano enriquecido, con porcentajes de recuperación del 94 %.

Estas plataformas dan cuenta de la gran versatilidad del nanohíbrido MWCNT-IgG, el cual no sólo permitió la detección del anticuerpo anti-IgG, sino también el desarrollo de (bio)sensores electroquímicos capaces de cuantificar bioanalitos de interés clínico y oncológico.

## Voltamperometría en capa delgada: ¿Se puede cuantificar sin curva de calibración?

**Sabrina A. Maccio<sup>a,c,\*</sup>, M. Alicia Zon<sup>a</sup>, Hector Fernandez<sup>a</sup>, Gaston D. Pierini<sup>a</sup>,  
Sebastian N. Robledo<sup>b</sup>, Eduardo Mendez<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>Grupo de Electroanalítica (GEANA), Departamento de Química, FCEFQyN, Universidad Nacional de Rio Cuarto, Instituto IDAS-UNRC. Rio Cuarto, Córdoba, Argentina (X5800).

<sup>b</sup>Grupo de Electroanalítica (GEANA), Departamento de Tecnología Química, FI, Universidad Nacional de Rio Cuarto, Instituto IDAS-UNRC. Rio Cuarto, Córdoba, Argentina (X5800).

<sup>c</sup>Laboratorio de Biomateriales, Instituto de Química Biológica, Facultad de Ciencias, Universidad de la República. Montevideo, Uruguay (11600).

\* e-mail: smaccio@exa.unrc.edu.ar

El gran interés en la miniaturización de la instrumentación en química analítica, particularmente, en el área de electroquímica, ha permitido el avance de técnicas electroanalíticas para ser utilizadas en análisis "in situ"<sup>1</sup>. Además, la introducción de electrodos serigrafados (ES) ha contribuido al desarrollo de dispositivos portátiles de bajo costo y capaces de dar respuestas analíticas rápidas y confiables<sup>2</sup>. La distribución del sistema electródico en el plano permite la generación artificial de una capa delgada, permitiendo que la especie electroactiva soluble difunda bajo el régimen de capa delgada<sup>3</sup>, verificándose así la completitud de la reacción electroquímica<sup>4</sup>. En consecuencia, como prueba de concepto, la concentración de la especie electroactiva puede ser directamente calculada con la aplicación de la Ley de Faraday, conociendo el volumen de la celda. Por ello, en este trabajo se plantearon 3 objetivos: (1) determinación del volumen de celda, empleando voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA); (2) demostrar la prueba de concepto cuantificando la concentración de especies electroactivas de cinética reversible y la resolución de una mezcla de ácido ascórbico (AA), dopamina (DA) y ácido úrico (AU); y (3) con base en los resultados anteriores, proponer un protocolo para la determinación de DA en presencia de los interferentes antes mencionados sin el uso de curvas de calibración. Se utilizaron ES de grafito (DropSens<sup>®</sup>) de 0.126 cm<sup>2</sup> de área geométrica, se calculó<sup>5</sup> un espesor de celda de  $(1,80 \pm 0.03) \times 10^{-4}$  cm y un volumen promedio de  $(2,3 \pm 0,4) \times 10^{-4}$  cm<sup>3</sup>, el cual resultó ser independiente del volumen de muestra agregado sobre el sistema electródico. Las determinaciones se llevaron a cabo empleando los pares rédox Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>, [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>/[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> e Ir<sup>4+</sup>/Ir<sup>3+</sup>; y KCl 0,1 M como electrolito soporte. Las velocidades de barrido para las que se observó el régimen de capa delgada fueron menores de 10 mV/s. La prueba de concepto se demostró calculando la concentración de soluciones de K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> e hidroquinona a nivel milimolar, con un error por debajo del 8 %. Finalmente, bajo el régimen de capa delgada se obtuvo una buena resolución voltamperométrica de una mezcla equimolar de AA/DA/AU en buffer biftalato 0,05 M, pH 4, observándose que en el barrido catódico sólo aparece el pico de reducción asociado al producto de oxidación de la DA, lo que permite su cuantificación selectiva.

<sup>1</sup>Botasini S, Heijo G, Méndez E. *Analytica Chimica Acta* 800 (2013): 1-11.

<sup>2</sup>Pierini G. D., Foster C. W., Rowley-Neale S. J., Fernandez H., Banks C. *Analyst* 143.14 (2018): 3360- 3365.

<sup>3</sup>Botasini S., Martí A.C., Méndez E. *Analyst* 141.21 (2016): 5996-6001.

<sup>4</sup>Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical methods* 2.482 (2001): 580-632

<sup>5</sup>Hubbard A. T. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 22.2 (1969): 165- 174.

## Sensor electroquímico descentralizado para la determinación de carnosol.

**S.A. Maccio<sup>a\*</sup>, F. Zabala<sup>a</sup>, M. A. Zon<sup>a</sup>, H. Fernandez<sup>a</sup>, G. D. Pierini<sup>a</sup>, S. N. Robledo<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Universidad Nacional de Río Cuarto. Departamento de Química. Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS, UNRC-CONICET), Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

<sup>b</sup>Universidad Nacional de Río Cuarto. Departamento de Tecnología Química. Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS, UNRC-CONICET), Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

\*smaccio@exa.unrc.edu.ar

Los fitoquímicos son sustancias biológicamente activas que se encuentran en alimentos de origen vegetal. El romero (*Rosmarinus officinalis*), una hierba rica en fitoquímicos, se considera una fuente potencial de antioxidantes naturales<sup>1</sup>. Uno de los principales compuestos antioxidantes presentes en los extractos de romero (ER) es el carnosol (CARN), el cual pertenece a la familia de los diterpenos fenólicos<sup>2</sup>. La composición y actividad antioxidante de los extractos pueden variar debido a factores genéticos, ambientales y procedimientos de extracción utilizados, así como al uso de diferentes solventes<sup>3</sup>. Por lo tanto, surge la necesidad de desarrollar una metodología más versátil que la oficial, que se basa en cromatografía, y explorar la electroquímica como una alternativa para cuantificar el contenido de CARN en ER. En este estudio, proponemos el uso de electrodos serigrafiados de grafito (ESG) como sensor electroquímico para la determinación cuantitativa de CARN.

Se llevaron a cabo estudios mediante voltamperometría cíclica (VC) que mostraron que CARN exhibe un pico de oxidación y uno de reducción en un medio de reacción constituido por solución de fosfatos (SF). Se observó un control adsorptivo para el proceso de electrodo. Posteriormente, se investigó la respuesta electroquímica de CARN en SF con diferentes valores de pH (2 a 10). Se seleccionó SF con pH 7, donde se observó que el pico de oxidación se centraba alrededor de 0,40 V y el de reducción en -0,15 V (vs. pseudo-Ag). Se realizó un análisis del efecto del tiempo de acumulación ( $t_{ac}$ ) de CARN sobre la superficie de los electrodos serigrafiados de grafito (ESG) para una concentración dada. Después de 50 minutos, se observó una corriente constante.

Posteriormente, se varió el potencial de acumulación desde 0,0 a 0,6 V, incluido el potencial de circuito abierto "PCA", a temperatura ambiente. seleccionándose este último. A continuación, se construyeron curvas de calibración de CARN ( $I_p$  vs.  $C^*_{CARN}$ ) utilizando VC a una velocidad de barrido de 0,1 V s<sup>-1</sup> en SF (pH 7) en un intervalo de concentraciones que varió entre 1x10<sup>-5</sup> M a 1x10<sup>-3</sup> M. Se obtuvo una variación lineal entre  $I_p$  y  $C^*_{CARN}$ , de cuya regresión se calculó un límite de detección (LOD) = 4,4 x 10<sup>-5</sup> M y un límite de cuantificación (LOQ) = 1,2 x 10<sup>-4</sup> M.

Los resultados obtenidos sugieren que el método propuesto representa una alternativa viable para la determinación de CARN en muestras de ER. Sin embargo, se planea continuar el desarrollo de una metodología electroanalítica utilizando voltamperometría de onda cuadrada con el objetivo de alcanzar mejores cifras de mérito y así obtener una mayor sensibilidad y precisión en futuros análisis de muestras de ER.

<sup>1</sup> A. L. Dawidowicz, D. Wianowska, B. Baraniak, *Lebensm. Wiss. Technol.* 39 (2006) 308.

<sup>2</sup> M. Jordan, J. Castillo, S. Bañón, C. Martínez-Conesa, J. Sotomayor, *Food Chem.* 151 (2014) 212.

<sup>3</sup> J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon (Eds.), *Antioxidants in Food: Practical Applications*, CRC. Press, USA, 2001.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen a FONCYT, CONICET y SECyT/UNRC por los subsidios otorgados que permitieron llevar a cabo el presente trabajo. S.A. Maccio agradece a CONICET la Beca Doctoral otorgada.

## Superficies de hidroxietilcelulosa para la detección electroquímica de Cu(II)

**Celeste Magallanes, Lucila P. Méndez De Leo, Graciela A. González**

INQUIMAE - DQIAQF – FCEN – UBA – CONICET- CABA, Argentina, C1428EHA

\* e-mail: celeste@qi.fcen.uba.ar

La calidad del agua está amenazada por la contaminación con diversos componentes provenientes de la actividad industrial entre los que se encuentran los metales pesados.<sup>1</sup> Entre estos se destaca el cobre por su vinculación a la industria electrónica. Debido a su toxicidad y bioacumulación<sup>1</sup> es crítica su reutilización en la cadena productiva mediante su monitoreo y/o remoción mediante el desarrollo de interfaces estratégicamente funcionalizadas que permitan su empleo en matrices complejas.<sup>2</sup> En este trabajo se modificaron electrodos serigrafados de carbono con combinaciones de hidroxietilcelulosa (HEC), ácido cítrico (CA), ácido poliacrílico (PAA) y nanopartículas de oro (AuNP) por dos métodos: autoensamblado capa por capa y secado de gota. El objetivo es estudiar la afinidad de estas superficies a Cu<sup>2+</sup> presente en una muestra acuosa para ser usados como plataforma para la construcción de sensores electroquímicos.

Los autoensamblados fueron construidos mediante inmersión alternada en HEC y soluciones que contienen ácidos carboxílicos (CA, PAA o AuNP estabilizadas con ácido cítrico). Mediante espectroscopía de reflexión absorción con modulación de la polarización (PMIRRAS) y microbalanza de cristal de cuarzo (QCM-D) se siguió la formación de las capas en función del tiempo de incubado, se estudió la influencia de la funcionalización con un tiol como primer paso de modificación, como así también las condiciones de lavado entre cada etapa. Se comprobó que 15 minutos de incubación son suficientes para el proceso de autoensamblado y que se obtiene mayor incorporación de material al lavar con agua a pH 2,0 entre cada capa. Con el objetivo de optimizar el rango de trabajo y a su vez simplificar el protocolo de modificación orientado a una aplicación industrial, se exploró la estrategia de incorporación de más material sobre la superficie mediante la técnica de secado de gota.

Una vez optimizadas las condiciones, se expusieron los electrodos a soluciones acuosas de Cu (II) durante 30 minutos, se enjuagaron y se midieron voltametrías de pulso para reducir el catión adsorbido, obteniéndose una tendencia lineal de la corriente con la concentración en el rango de 0,2 a 10,0 mM.

<sup>1</sup>Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ. EXS 101 (2012), Heavy Metals Toxicity and the Environment. 133-64.

<sup>2</sup>Ajiboye TO, Oyewo OA, Onwudiwe DC. Chemosphere, 262 (2021) 128379.

## Electrodos interdigitados: Reciclado redox como estrategia para detección en biosensores

**Luis Martínez<sup>a</sup>, Dimas Torres<sup>a</sup>, Ana Peinetti<sup>a</sup>, Fernando Battaglini<sup>a</sup>\***

<sup>a</sup>Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, INQUIMAE, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina, C1428EGA  
e-mail: lmc.luischatelier@gmail.com

La detección sencilla, inmediata y en el lugar de atención de una especie resulta crítica para la toma de decisiones de tipo clínico o ambiental, para ello es necesario contar con dispositivos que operen en forma rápida y amigable. A su vez, muchas de las especies a detectar son nocivas en concentraciones del orden del pico- y nano- molar. La detección a esas concentraciones es un desafío aún mayor cuando se pretende llegar a estos valores con dispositivos portátiles y económicos, sin el uso de instrumentación adicional. El desarrollo de celdas electroquímicas a partir de electrodos interdigitados (EI) puede considerarse como una herramienta ideal para abordar este tema<sup>1</sup>. El proceso de fabricación en masa de los EI es simple y de bajo costo, lo cual aporta un beneficio significativo. Además, es posible usarlos para diversas aplicaciones sin tener que hacer cambios notables en el diseño; mediante el uso de equipos convencionales como el alineador de máscara UV, ampliamente utilizado en la industria electrónica.

Los EI pueden amplificar el flujo de corriente entre los electrodos utilizando una especie que se oxida en la superficie de uno de los arreglos mientras se reduce en el complementario. En este caso, el diseño y la distancia entre ambos juega un rol fundamental debido al proceso de difusión. La disminución de la distancia entre los arreglos mejora la corriente obtenida, pero al mismo tiempo involucra mayor complejidad en la fabricación.

En este trabajo se utilizó la técnica de fotolitografía con una alineador de máscara para un proceso de fabricación por lote, en el cual se diseñó y fabricó electrodos interdigitados de óxido de indio y estaño (ITO), con dígitos de 10 y 100  $\mu\text{m}$  de espesor y separación. Se optimizaron las condiciones experimentales para llegar a esas resoluciones y se estudió el tipo de amplificación que se obtiene. Luego se depositó oro sobre los electrodos con dígitos de 100  $\mu\text{m}$  y se evaluó la construcción de biosensores basados en estos electrodos modificados con ADN funcional conteniendo una sonda electroactiva. El ADN funcional, consiste en secuencias cortas de ADN que permite el reconocimiento molecular muy selectivo de distintos analitos<sup>2</sup>. Se evaluó la respuesta electroquímica de estos con el fin de determinar biomarcadores.

En este trabajo demostramos que es posible la fabricación de sensores basados en electrodos interdigitados mediante el uso de fotolitografía convencional de forma sencilla y reproducible. Además, la posibilidad de modificar los electrodos en cuanto a su tamaño y forma, así como, las modificaciones independientes para cada arreglo ofrecen ventajas para las posibles aplicaciones de estos sensores.

<sup>1</sup> Iwasaki Y, Morita M. *Current Separations* 14 (1995) 1.

<sup>2</sup> Dunn M, Jimenez R, Chaput J. *Analysis of aptamer discovery and technology*, *Nature Reviews Chemistry*, 1 (2017) 76.



## Explorando condiciones para el empleo de electrodos serigrafiados descartables

Andrea M. Monroy, Julián Boy, Griselda L. Sosa, Helena M. Ceretti, Silvana A. Ramírez, M. Belén Ponce\*

Área Química, Instituto de Ciencias, Universidad Nacional de General Sarmiento, Los Polvorines, Buenos Aires, Argentina, 1613.

\* e-mail: mponce@campus.ungs.edu.ar

Con el objetivo de miniaturizar un sistema de medición electroquímica para el desarrollo de sensores de analitos de interés ambiental en matrices acuosas, se estudió la respuesta de electrodos serigrafiados de un solo uso (ES). En una pequeña superficie ( $0,07\text{cm}^2$ ) se disponen el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el de referencia, lo que permite emplear volúmenes pequeños ( $50\mu\text{L}$ , *gota*). Dado que el objetivo final es inmovilizar oligonucleótidos funcionales vía interacción oro-tiol, se electrodepositó dicho metal a corriente constante<sup>1</sup> sobre el electrodo de trabajo, de modo tal de tener una superficie prístina en cada determinación.

Se evaluó la necesidad de incorporar un electrodo de referencia Ag-AgCl externo de forma tal de obtener información del potencial de las cuplas redox comparables con datos de bibliografía. En este caso, se empleó una celda con un volumen de solución de 10mL (*celda*).

Cada electrodo fue medido en ambas condiciones (*gota* y *celda*), empleando voltametría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Se trabajó en una solución de ferrocianuro de potasio 5mM (en buffer HEPES 50mM, pH 7,2 / NaCl 300mM). En el caso de la CV (Figura 1a) se observan diferencias en la respuesta dependiendo de que el electrodo se encuentre sumergido en la *celda* o bien se haya depositado una *gota* sobre él. Cambia considerablemente la forma de la respuesta, mostrando una diferencia en los valores de las corrientes de pico. En cuanto a la EIS, al medir por *gota* se observó un aumento en la resistencia a la transferencia de carga, una mayor respuesta capacitiva y una disminución del aporte difusional en la zona de bajas frecuencias con respecto a la medición en *celda* (Figura 1b).

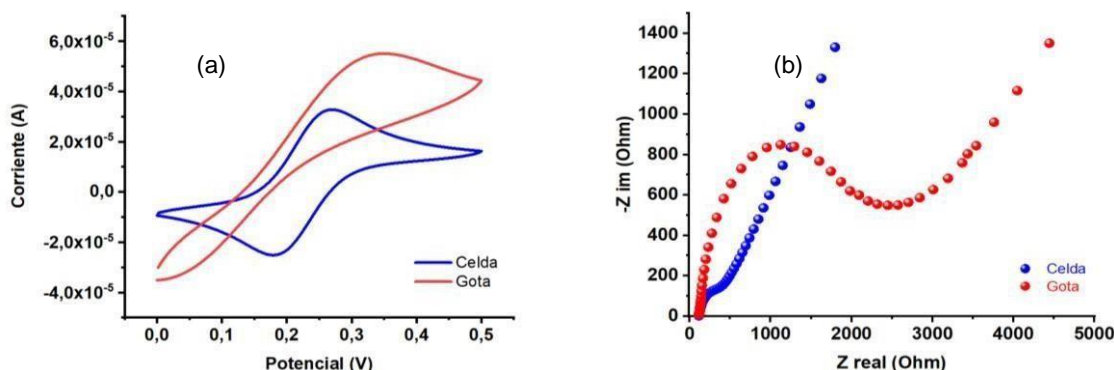


Figura 1

A modo de prueba de la modificación vía interacción oro-tiol, se trataron los electrodos con 6-mercaptohexanol ( $1\mu\text{M}$ , 1h y 24h). Se realizaron las mismas mediciones observando las tendencias ya mencionadas.

Se discuten los resultados obtenidos en el contexto de las técnicas empleadas y se evalúan las condiciones de trabajo considerando la aplicación última de los ES.

<sup>1</sup> Priano G, González G, Günther M, Battaglini F, *Electroanalysis*, 20 (2008) 91.

## Desarrollo de un sistema basado en aptámeros/CRISPR-Cas y electrodos interdigitados para la cuantificación de biomarcadores proteicos

**Lautaro Otero Maffoni,<sup>1\*</sup> Nerina Martinez,<sup>2</sup> Luis Martinez,<sup>1</sup> Marcelo Kauffman,<sup>2</sup>  
Fernando Battaglini,<sup>1</sup> Ana Sol Peinetti<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Instituto de Investigación y Medicina Traslacional, Universidad Austral, Buenos Aires, Argentina

\* e-mail: lautimaffoni@gmail.com

El diagnóstico clínico preciso y oportuno desempeña un papel fundamental en la identificación, tratamiento y prevención de diversas enfermedades. Sin embargo, muchas patologías presentan síntomas inespecíficos, lo que dificulta su diagnóstico. Además, los métodos tradicionales implican biopsias invasivas o costosas técnicas de secuenciación de última generación. En este contexto, los avances en metabolómica y proteómica han abierto nuevas oportunidades para identificar biomarcadores de enfermedades mediante la detección de moléculas pequeñas y proteínas.

En este trabajo, hemos desarrollado un método basado en aptámeros altamente específicos para la detección y cuantificación de biomarcadores proteicos utilizando sistemas CRISPR/Cas (1) acoplados a electrodos interdigitados (2). Estos sistemas, conocidos por su capacidad de editar genes, también han demostrado una prometedora actividad de biodetección al ser capaces de clivar ADN de cadena simple(3). En primer lugar, hemos diseñado el sistema específico para un biomarcador proteico, la trombina, cuyo aptámero es conocido. Hemos utilizado la actividad secundaria de CRISPR/Cas para cuantificar el analito a niveles picomolares mediante técnicas fluorescentes y luego, lo hemos acoplado a una detección electroquímica. En segundo lugar, estamos seleccionando aptámeros específicos para biomarcadores proteicos de enfermedades mitocondriales, a través de procesos de selección *in vitro*. De esta manera, esperamos poder aplicarlo como método de *screening* de estas enfermedades para las cuales los métodos de diagnóstico hoy son muy invasivos. Cabe destacar que esta estrategia puede adaptarse fácilmente a múltiples proteínas simplemente cambiando la secuencia del aptámero.

Al incorporar técnicas de amplificación, hemos logrado mejorar significativamente la sensibilidad y reducir los tiempos de ensayo. El uso de aptámeros también ha permitido una detección altamente selectiva y la ampliación del rango de analitos detectables, lo que amplía el potencial de los sistemas CRISPR/Cas en la detección de biomarcadores.

En resumen, nuestro trabajo presenta un método innovador para la detección y cuantificación de biomarcadores proteicos utilizando aptámeros, sistemas CRISPR/Cas y electrodos interdigitados. Esta estrategia electroquímica, basada en aptámeros específicos, ofrece una alternativa rápida y sensible para la detección temprana de enfermedades, lo que resulta crucial para mejorar los resultados clínicos y la toma de decisiones en el ámbito médico.

1.M. M. Kaminski, O. O. Abudayyeh, J. S. Gootenberg, F. Zhang, J. J. Collins, CRISPR-based diagnostics. *Nat. Biomed. Eng.* **5**, 643–656 (2021).

2.H. Zhang, T. Oellers, W. Feng, T. Abdulazim, E. N. Saw, A. Ludwig, P. A. Levkin, N. Plumeré, High-Density Droplet Microarray of Individually Addressable Electrochemical Cells. *Anal. Chem.* **89**, 5832–5839 (2017).

3.Y. Xiong, J. Zhang, Z. Yang, Q. Mou, Y. Ma, Y. Xiong, Y. Lu, Functional DNA Regulated CRISPR-Cas12a Sensors for Point-of-Care Diagnostics of Non-Nucleic-Acid Targets. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 207–213 (2020).

## Sensor electroquímico de óxido de grafeno reducido unido covalentemente para la determinación de Paracetamol

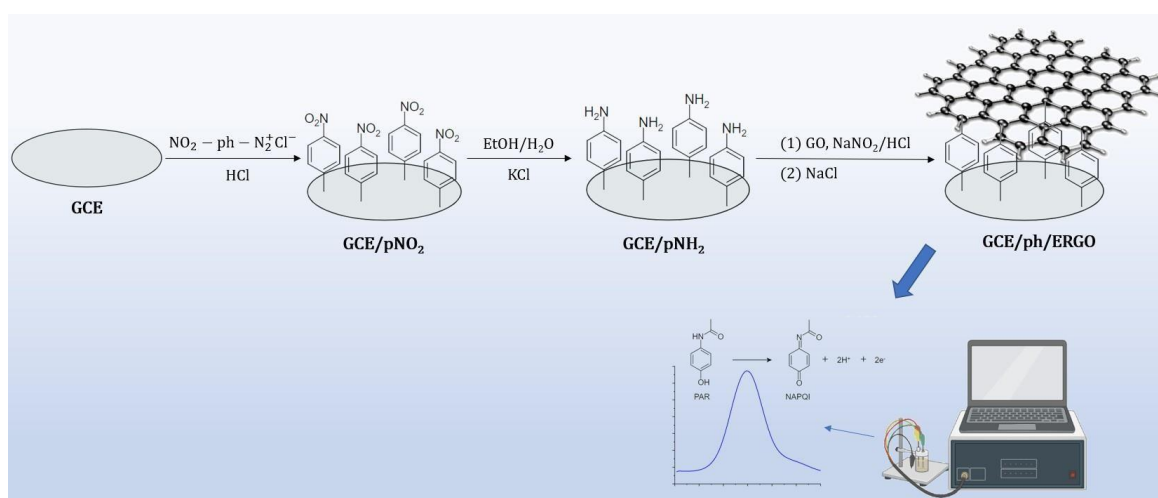
Amaya Paz de la vega<sup>a\*</sup>, Rodrigo Segura<sup>a</sup>, María Jesús Aguirre<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Santiago, Chile, 9170022.

\* e-mail: amaya.pazdelavega@usach.cl

El consumo de drogas farmacéuticas como el paracetamol tiene múltiples beneficios, sin embargo, pueden tener efectos secundarios indeseables y su sobredosis podría tener consecuencias fatales, es por esta razón que las pruebas de control de calidad en la industria farmacéutica son de vital importancia<sup>1</sup>. Por otra parte, las drogas de uso farmacéutico se han clasificado como un contaminante emergente, se han descubierto están presentes en el medio ambiente y su persistencia podría alterar el metabolismo de un ser vivo. Por lo tanto, son una preocupación por su potencial impacto ecológico y medioambiental. Por estas razones es necesario incorporar metodologías cuantitativas que permitan su detección en este tipo de matrices a nivel traza. Las técnicas electroanalíticas tradicionalmente han utilizado sensores a base de mercurio, pero su uso se ha restringido por su toxicidad. Una alternativa son los sensores o electrodos químicamente modificados que consisten en una película de un agente modificador sobre el electrodo mejorando la sensibilidad y selectividad<sup>2</sup>.

Este trabajo desarrolla un sensor electroquímico para la detección de paracetamol en matrices acuosas y/o preparados farmacéuticos basado en un electrodo de carbón vítreo (GCE) modificado con sales de nitrofenildiazonio mediante electrografting y nanomateriales como el óxido de grafeno electroquímicamente reducido (ERGO). El electrodo modificado fue caracterizado mediante técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía infrarroja por transformada de fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). La detección del analito se realizó utilizando voltamperometría de onda cuadrada (SWV) obteniendo buenos resultados en la intensidad de corriente en comparación a un electrodo no modificado. Bajo condiciones químicas y electroquímicas optimizadas se obtuvo rango lineal de 2 – 10  $\mu\text{M}$ , un límite de detección de 0,6  $\mu\text{M}$  y un límite de cuantificación de 1,98  $\mu\text{M}$  para paracetamol.



<sup>1</sup> Gogoi, A., et al. Groundwater for Sustainable Development 6 (2018) 169 - 180.

<sup>2</sup> Bui-Thi-Tuyet, V., et al. Surfaces and Interfaces 15 (2019) 110 - 116.

Agradecimientos: Vicerrectoría de Postgrado (VIPO) Universidad de Santiago de Chile.

## Aptasensores electroquímicos basados en un nanocompósito de quitosano-cisteína modificado con nanopartículas de oro

**Daiana F. Reartes, Marcela C. Rodríguez\***

INFIQC, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Haya de la Torre s/N°, Córdoba, Córdoba, Argentina 5000.

\* e-mail: marcela.rodriguez@unc.edu.ar

Un biomarcador es un indicador de procesos biológicos que se puede emplear objetivamente para determinar en un individuo los estados normales o patológicos, o de respuesta a tratamientos terapéuticos. Los biomarcadores pueden ser entidades biológicas como DNAs, microRNAs, proteínas, metabolitos, entre otros. Su detección ha cobrado una excepcional relevancia debido a la importancia en el diagnóstico, prevención, evaluación de efectividad terapéutica y progresión de una enfermedad. La detección rápida y confiable de estos biomarcadores puede ayudar en el ámbito de la medicina a llevar a cabo un diagnóstico temprano de cualquier proceso. El desarrollo de sistemas de biodetección de vanguardia empleando nanomateriales (NMs) funcionalizados con receptores biológicos es una interesante alternativa para determinar bajos niveles de un espectro de biomarcadores. En los últimos años se han desarrollado diferentes estrategias que permiten la detección rápida, portable y de bajo costo de diferentes biomarcadores. Entre los receptores biológicos empleados para el diseño de nuevas estrategias diagnósticas y terapéuticas, los aptámeros se han convertido en biomoléculas de elección debido a sus propiedades sobresalientes. Son oligonucleótidos de simple hebra de bajo peso molecular, pequeño tamaño, múltiples posibilidades de modificación, unión específica a la molécula blanco y alta estabilidad. Por otro lado, el quitosano (Ch), es un polisacárido natural, abundante y económico, que con utilidad en muchas áreas debido a las interesantes propiedades que presenta como su alta capacidad de formación de membranas poliméricas, buena adhesión, biocompatibilidad y alta resistencia mecánica. La cisteína (Cys) es un aminoácido natural que contiene un grupo tiol el cual le proporciona la ventaja de unirse fuertemente a diferentes superficies de oro.

En este trabajo, se presenta un material compuesto de Ch-Cys, el cual se obtuvo mediante una reacción de entrecruzamiento covalente dando como resultado un compuesto polimérico funcionalizado con grupos tiol. Este compuesto de Ch-Cys fue empleado para modificar la superficie de un electrodo de carbono vítreo (GCE) y permitiendo que los grupos tioles activos de Ch-Cys interaccionen con nanopartículas de oro estabilizadas con citrato (AuNPs). De este modo se obtuvo una plataforma de GCE-Ch-Cys-AuNPs la cual permite inmovilizar un aptámero anti-trombina modificado con un grupo tiol. La caracterización estructural y optimización de cada etapa de construcción de este sistema se realizaron mediante técnicas microscópicas y espectroscopias UV e IR. La caracterización del comportamiento electroquímico se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). En la optimización del sistema se efectuó un estudio crítico de la respuesta de la plataforma mediante EIE analizando diferentes variables como pH, estabilidad del compuesto y de las AuNPs. Se logró efectuar el evento de reconocimiento biomolecular de la plataforma conteniendo un aptámero anti-trombina inmovilizado demostrando una gran sensibilidad y selectividad para la cuantificación de  $\alpha$ -trombina humana.

## Biosensores electroquímicos basados en la reducción *in situ* de óxido de grafeno y funcionalización con avidina “one-pot”.

**Daiana F. Reartes, M. Dolores Rubianes\*, Marcela C Rodriguez\***

INFIQC, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba,  
Haya de la Torre s/N°, Córdoba, Córdoba, Argentina 5000.

\* e-mail: dolores.rubianes@unc.edu.ar, marcela.rodriguez@unc.edu.ar

El óxido de grafeno reducido (rGO) es un nanomaterial perteneciente a la familia del grafeno que posee ventajas sustanciales sobre éste ya que, según el grado de reducción alcanzado, proporciona grupos oxigenados que permiten la inmovilización por diferentes vías de biomoléculas para la construcción de plataformas para el diseño de biosensores. En los últimos años se ha propiciado el uso de metodologías de “química verde” que promuevan la obtención de rGO a partir de una reducción eficiente del óxido de grafeno (GO) como alternativa simple, económica y con menores tiempos de síntesis. En ese sentido, la reducción *in situ* de GO, mediante moléculas que polimerizan otorgando un ambiente reductor, es una excelente alternativa. Por otro lado, la avidina (Av) es una biomolécula sumamente interesante ya que la interacción avidina-biotina es una de las uniones no covalentes más fuertes en la naturaleza. Por lo tanto, esta interacción ha sido extensamente empleada para una amplia variedad de aplicaciones en ensayos bioquímicos, diagnósticos, purificación por afinidad y “*delivery*” de fármacos.

En el presente trabajo se propone una alternativa simple y versátil de obtención de un material de transducción electroquímica compuesto por un híbrido 3D basado en rGO a través de un tratamiento *in situ* con L-Tirosina (Tyr) y ácido ascórbico (AA) y posteriormente funcionalizado con Av.

Mediante una cuidadosa caracterización electroquímica y espectroscópica se demuestra la polimerización de Tyr y reducción *in situ* mediada por AA del rGO proporcionando el medio adecuado para lograr la reducción parcial de la estructura carbonácea sp<sup>2</sup> de GO promoviendo una restauración parcial sp<sup>2</sup>.

El nanohíbrido sintetizado e inmovilizado sobre electrodos de carbono vítreo (GCE) demuestra una respuesta mejorada hacia la reducción de peróxido de hidrógeno respecto del material de partida, probando que la reducción del rGO genera un material más electroactivo. Las condiciones óptimas de preparación se lograron mediante el proceso de ultracavitación durante 30 minutos de una solución de buffer Tris 0,01M pH 8,6 conteniendo 1,0 mg/mL de rGO; 1,0 mg/mL de Av; 0,5 mg/mL de Tyr y 0,25 mg/mL de AA para favorecer la autopolimerización e inmovilización simultánea de Av. Una vez obtenida la plataforma GCE-rGO-AA-Tyr-Av en condiciones óptimas se efectuó, como prueba de concepto, la inmovilización de un aptámero anti-trombina biotinilado, interacción favorecida por la Av incorporada durante el tratamiento de rGO, evaluándose la respuesta del sistema frente a  $\alpha$ -trombina humana. Los resultados obtenidos son sumamente promisorios ya que permiten vislumbrar la detección de trombina de manera altamente sensible y selectiva.

De esta manera, el nanohíbrido obtenido presenta numerosos grupos reactivos disponibles que lo convierten en un material sumamente atractivo y promisorio para aplicaciones en el campo de los biosensores electroquímicos, ya que permiten no solo la inmovilización de diferentes biomoléculas, sino que promueve también un aumento de la sensibilidad debido a la presencia de nanomaterial de carbono.

## **GlucoZETA: sensor no enzimático para la determinación de glucosa salival**

**Ana Laura Rinaldi<sup>b\*</sup>, María Celina Bonetto<sup>a</sup>, Santiago Sobral<sup>a</sup>, José Iván González Jorge<sup>a,b</sup>, Santiago Cosci<sup>b</sup>, Romina Carballo<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> IQUIFIB-CONICET, CABA, Argentina, 1113

<sup>b</sup> Cátedra de Química Analítica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA, CABA, Argentina, 1113

\* e-mail: alrinaldi@ffyb.uba.ar

La cuantificación de glucosa resulta ser una problemática analítica siempre vigente debido al impacto de su determinación en diferentes áreas (industria alimentaria, biotecnología, diagnóstico clínico)<sup>1</sup>. En particular, en el control y manejo de los niveles de glucosa en pacientes diabéticos, la principal motivación reside en la exploración de metodologías no invasivas alternativas a la clásica toma de muestra de sangre (pinchazo o extracción venosa) que contribuyen a lograr una mejor adhesión del paciente al monitoreo de su enfermedad. Asimismo, determinar la relación existente entre los niveles de glucosa en sangre y en otros fluidos corporales (saliva, lágrimas, sudor) es esencial para el desarrollo de métodos más simples para el control de la diabetes. Algunos estudios reportan que los niveles de glucosa salival en el rango de 10 a 32 mg/dL (0,55 a 1,8 mM de glucosa) se correlacionan con los valores de glucosa en sangre (120 a 261 mg/dL) en pacientes diabéticos, mientras que valores más bajos (4,3 a 12,9 mg/dL) son obtenidos en pacientes no diabéticos<sup>2</sup>.

En este trabajo, presentamos GlucoZETA, un sensor no enzimático para la cuantificación de glucosa en el rango de concentración esperada en saliva. GlucoZETA funciona bajo el principio de la oxidación directa de la glucosa en contacto con una superficie sensora constituida por nanopartículas de oro recubiertas por óxido/hidróxido de níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{AuNp}/\text{SPE}$ ). Esta superficie sensible se analizó mediante técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a bajas frecuencias. De esta manera, las mediciones de EIS a una simple frecuencia, muestran que los valores de la componente capacitiva del sensor ( $Z_{\text{imaginaria}}=Z_{\text{im}}$ ) presentan la mejor respuesta lineal a la concentración de glucosa en el rango de 0,10 a 2 mM (1,80 a 36,4 mg/dL), a 0,1 Hz y +0,400 V vs Ag/AgCl. La curva de calibración de  $1/Z_{\text{im}}$  en función de la concentración de glucosa salival fue obtenida con una pendiente de  $0,073 \text{ K}\Omega^{-1} \text{ mM}^{-1}$ ,  $R^2=0,995$  y un límite de detección de 0,04 mM de glucosa.

Finalmente, GlucoZETA resulta ser un sensor no enzimático que supera las desventajas del uso de modificadores biológicos y aplica una metodología altamente sensible, permitiendo la cuantificación directa de glucosa sin requerir muestra de sangre.

<sup>1</sup>A. Rinaldi, R. Carballo. Sensors Actuators B Chem. 228 (2016) 43–52

<sup>2</sup>S. Gupta, S.V. Sandhu, H. Bansal, D. Sharma. J. Diabetes Sci. Technol. 9 (2015) 91–96.

## Inmunosensor empleando nano-anticuerpos recombinantes para el biorreconocimiento: Herramienta Electroanalítica de vanguardia para la detección versátil de biomarcadores

**Rubianes María Dolores<sup>a\*</sup>, Bravo José Leonardo<sup>a</sup>, Mihelj Paula<sup>b</sup>, Anastasia Agustín<sup>b</sup>, Raimunda Daniel<sup>b</sup>, Bisbal Mariano<sup>b</sup>, Unsain Nicolás<sup>b</sup>, Rivas Gustavo Adolfo<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> INFIQC. Dpto. de Fisicoquímica, Facultad de ciencias químicas, universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina CPA 5000

<sup>b</sup> Instituto de Investigación Médica Mercedes y Martín Ferreyra, INIMEC-Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional de Córdoba (UNC), Córdoba, Argentina CPA 5000.

\* e-mail: dolores.rubianes@unc.edu.ar

El uso de nanoanticuerpos (NAb) como elementos de bio-anclaje de diferentes inmunoglobulinas representa un cambio de paradigma en el desarrollo de inmunosensores, ya que permite obtener plataformas multifuncionales para la construcción de una amplia variedad de biosensores. Este nuevo tipo de biomoléculas, derivadas de la expresión de la región variable presente en la cadena pesada de anticuerpos provenientes de camélidos, ha atraído una gran atención debido a su especificidad y estabilidad, expresión en masa y una prometedora detección de inmunoafinidad de bajo costo.

A la fecha, hay escasos diseños de biosensores electroquímicos que empleen NAb como elementos de biorreconocimiento por lo que su empleo constituye un importante desafío. En ese sentido, este trabajo representa una alternativa innovativa que combina las ventajas de los NAb y las que ofrecen los biosensores electroquímicos impedimétricos en cuanto a sensibilidad, uso amigable, posibilidades de portabilidad en diseños "point-of-care" y, además, la cuantificación libre de marcación y amplificación de biomarcadores de enfermedades infectocontagiosas de interés.

En este trabajo, se pusieron a punto las condiciones para la preparación de un inmunosensor impedimétrico como prueba de concepto para la detección de una secuencia peptídica modelo de diez aminoácidos derivada del producto génico c-Myc\*, cuya señal analítica se corresponde a los cambios en la resistencia de transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) obtenida mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica empleando la sonda redox quinona/hidroquinona. Para su construcción se inmovilizaron covalentemente NAb recombinantes anti-IgG de ratón sobre electrodos de carbono vítreo (GCE) modificados con un híbrido de nanotubos de carbono multipared y polietilenimina (MWCNT-PEI) empleando etilcarbodiimida/N-hidroxisuccinimida, registrándose un aumento de la  $R_{tc}$  de 4 veces. La IgG de ratón modelo anti-proteína-Myc se inmovilizó sobre GCE/MWCNT-PEI/NAb por inmunoafinidad, aumentando su  $R_{tc}$  1,5 veces más. Finalmente, se evaluó la interacción con el antígeno Myc en muestras complejas de lisados de células HEK transfectadas para la expresión proteína-Myc, o control sin transfectar (sin proteína-Myc), mediante "dipping" de GCE/MWCNT-PEI/NAb/IgG<sub>anti-Myc</sub> por un dado tiempo. El valor de  $R_{tc}$  obtenida para las muestras de células que expresan proteína-Myc fue del doble de señal que se obtuvo respecto de las muestras de células control, demostrando no solo la selectividad y sensibilidad del biosensor, sino que también su gran especificidad.

En conclusión, los resultados obtenidos indican que el sistema es sumamente promisorio y resulta una alternativa novedosa, competitiva y versátil que propiciará el desarrollo de otros biosensores de relevancia clínica.

\*La marcación con este péptido se emplea en ensayos que requieren reconocimiento si no hay anticuerpo contra la proteína estudiada.

## Desarrollo de un inmunosensor impedimétrico descartable para la detección de tuberculosis bovina

**Saad Lucia<sup>1,\*</sup>, Fiorito Pablo A.<sup>1</sup> y Molina Patricia G.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Multidisciplinario de Investigación y Transferencia Agroalimentaria y Biotecnológica (IMITAB VM- CONICET). Universidad Nacional de Villa María. Av. Arturo Jauretche 1555, Villa María C.P. 5900, Córdoba, Argentina. <sup>2</sup>Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud (IDAS); (CONICET – UNRC). Departamento de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto. Río Cuarto, C.P. X5804BYA ARGENTINA.

\*luuciasaad@gmail.com

El objetivo de este trabajo es desarrollar y caracterizar un inmunosensor impedimétrico para detectar tuberculosis bovina. La prueba de la tuberculina intradérmica ano-caudal es el método diagnóstico aprobado por SENASA<sup>1,2</sup>; ésta, mediante la inyección del derivado proteico purificado (PPD) de *M. bovis* y su respuesta inmunogénica, clasifica a los bovinos como positivos, sospechosos o negativos para tuberculosis. Los animales sospechosos generalmente son anérgicos (no reactivos) a esta prueba de diagnóstico, siendo éste el grupo de interés del inmunosensor en desarrollo. La metodología consiste en, sobre un electrodo serigrafado de carbono (SE), electrosintetizar polipirrol (Ppy) por voltametría cíclica (VC) y, sobre el film de Ppy, nanopartículas de oro (NPAu). A las NPAu se les une el PPD, quedando construido el inmunosensor SE/Ppy/NPAu/PPD. Cada paso de modificación del electrodo se caracterizó usando VC y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Se realizaron ensayos de optimización de concentración y tiempo de incubación del PPD; así como ensayos de optimización de tiempo de incubación del anticuerpo Ab policlonal *M. bovis*. Con estos se pudo determinar que la concentración óptima de PPD es de 0,5 mg/ml y que la incubación *overnight* fue más eficiente comparada con los otros tiempos ensayados (30', 60' y 120'). También se determinó que el tiempo óptimo de incubación del anticuerpo es de 1 hora, mostrando este una Rtc mayor respecto a los tiempos de 15' y 30' ensayados, indicando una mayor cantidad de inmunocomplejo PPD-Ab formados. Este inmunosensor se utilizó para construir la curva de calibración, formando el inmunocomplejo PPD-Ab policlonal *M. bovis*, usando concentraciones del anticuerpo entre 10 µg/ml y 500 µg/ml. La resistencia a la transferencia de carga, Rtc, encontrada en los EIE analizados permitieron asegurar la correcta unión del PPD a las NPAu y la posterior formación del complejo PPD- Ab policlonal *M. bovis*. De la curva de calibración se observó una relación directamente proporcional entre la Rtc y la concentración de anticuerpo utilizada, indicando que a mayor concentración de Ab existe mayor cantidad de inmunocomplejo formado lo cual provoca una mayor resistencia a la transferencia de electrones. Tomando como referencia la curva de calibración realizada se estudió, utilizando el método de adición estándar, el efecto de matriz al determinar una concentración conocida de Ab policlonal *M. bovis* en una solución de suero bovino.

<sup>1</sup>Resolución 128/2012 SENASA, Servicio Nacional de Sanidad Calidad Agroalimentaria.

<sup>2</sup>Resolución 115/99, Plan Nacional de Control y Erradicación de la Brucelosis y Tuberculosis Bovina.



## Avances en el desarrollo de un sensor de pasta de carbono y material biogénico para la determinación de cinc (II) y cadmio (II) en efluentes industriales

**Griselda L. Sosa\***, Candela Molinaro, Helena M. Ceretti, Silvana A Ramírez.

Área Química, Instituto de Ciencias, Universidad Nacional de General Sarmiento, Los Polvorines, Buenos Aires, Argentina, 1613

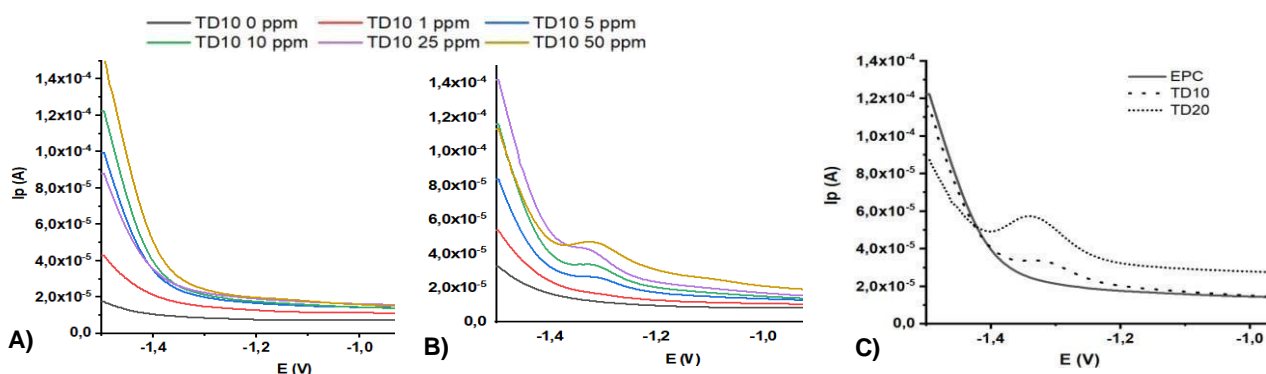
\*e-mail: glsosa@campus.ungs.edu.ar

La utilización de sensores electroquímicos para la determinación de cationes metálicos presenta ventajas como durabilidad, rápida respuesta y compatibilidad con diferentes matrices. En particular, las técnicas electroquímicas tienen sensibilidad adecuada y no requieren instrumental de alto costo. Desarrollar sensores para control de procesos de producción resulta un desafío interesante.

En este trabajo se muestra la caracterización y el uso de electrodos de pasta de carbono (EPC) con diatomitas comerciales (TD) y modificadas para la determinación de cinc (II) y cadmio (II) en soluciones acuosas con el objetivo final de medir en efluentes galvanoplásticos. Las TD no son electroactivas pero al mezclarlas con grafito y un aglutinante se obtiene un material que combina las propiedades de retención y conducción eléctrica.

Se prepararon diversas pastas de carbono incorporando entre 10 y 40 % de TD comerciales o modificadas con EDTA o HIDA. La respuesta electroquímica se evaluó mediante voltametría cíclica (CV) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Se emplearon ferrocianuro de potasio y ferrocenometanol como sondas redox. Los electrodos con un contenido de TD menor o igual al 20 % presentan buena respuesta electroquímica en presencia de las sondas redox estudiadas.

Para la cuantificación de los metales se utilizó voltametría de onda cuadrada (SWV), trabajando *in situ* y *ex situ*. Se evaluaron el tiempo y el potencial de preconcentración y el tiempo de exposición a la solución del metal para concentraciones de hasta 1 mM de Zn(II) y 0,1 mM de Cd(II). Para el caso del Zn(II), la incorporación de TD permite su detección cuando se preconcentra a potenciales más negativos que -1,4 V. La respuesta mejora con el aumento del porcentaje de TD en la pasta. Para Cd(II), se observa su señal característica al preconcentrar a -0,9 V, pero la incorporación de las TD en los EPC no parece mostrar una mejora en la señal en las condiciones ensayadas. Se evalúan los parámetros analíticos para la cuantificación de ambos cationes con los sensores de EPC-TD.



SWV *ex situ* para A) EPC y B) EPC-TD10, expuesto 5 min a las diferentes [Zn(II)]; C) comparación de diferentes electrodos expuestos a 10 ppm de Zn. ( $t_{\text{prec}} = 15 \text{ seg}$ ,  $E_{\text{prec}} = -1,4 \text{ V}$ )

C

## Una nueva estrategia para construir biosensores enzimáticos electroquímicos utilizando un nanohíbrido basado en nanotubos de carbono y una nueva base de Schiff modificada con ácidos fenilborónicos

**Alejandro Tamborelli<sup>a,b</sup>, Michael López Mujica<sup>a</sup>, Oriel Sánchez-Velasco<sup>c</sup>, Cristóbal Hormazábal-Campos<sup>c</sup>, Edwin Pérez<sup>c</sup>, Marlen Gutierrez-Cutiño<sup>d,e</sup>, Diego Venegas-Yazigi<sup>d,e</sup>, Pablo Dalmaso<sup>b</sup>, Gustavo Rivas<sup>a</sup>, Patricio Hermosilla-Ibáñez<sup>d,e</sup>**

<sup>a</sup> INFIQC, CONICET-UNC, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 5000

<sup>b</sup> CIQA, CONICET, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina, 5016

<sup>c</sup> Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile, 7820436

<sup>d</sup> Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile, 9170022

<sup>e</sup> Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología (CEDENNA), Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile, 9170022

\* e-mail: alejandrotamborelli@gmail.com

La funcionalización no covalente de nanotubos de carbono (CNTs) es de gran interés en el desarrollo de biosensores electroquímicos, ya que no solo permite la exfoliación de los CNTs sino que también propicia el anclaje de biomoléculas con propiedades de reconocimiento molecular.

Ante tal desafío, una nueva base de Schiff modificada con ácidos fenilborónicos (SB- dBA) fue racionalmente diseñada para el desarrollo de biosensores basados en glicobiomoléculas como elementos de biorreconocimiento, *vía* la interacción entre ácidos borónicos y grupos cis-diol presentes en glicomoléculas. Como prueba de concepto, un biosensor enzimático para peróxido de hidrógeno fue desarrollado utilizando la peroxidasa de rábano picante (HRP) como glicoproteína modelo. Para ello, HRP fue inmovilizada sobre la superficie de un electrodo de carbono vítreo (GCE) previamente modificado con el nanohíbrido preparado por sonicación de 2,0 mg mL<sup>-1</sup> de CNTs de pared múltiple (MWCNTs) y 0,50 mg mL<sup>-1</sup> de SB-dBA en DMF por 30 min. La especificidad de la interacción entre HRP y GCE/MWCNT-SB-dBA fue evidencia a través de experimentos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y de resonancia de plasmón superficial (SPR).

La respuesta analítica para peróxido de hidrógeno fue obtenida amperométricamente a -0,050 V en presencia de hidroquinona (5,0 x 10<sup>-4</sup> M). El dispositivo bioanalítico desarrollado (GCE/MWCNT-SB-dBA/HRP) mostró una respuesta lineal entre 0,175 μM y 6,12 μM y un límite de detección de 58 nM, además, estabilidad y reproducibilidad satisfactorias durante múltiples ciclos de medición. GCE/MWCNT-SB-dBA/HRP fue exitosamente aplicado para la determinación de peróxido de hidrógeno en un producto de desinfección comercial y en muestras de leche y suero humano enriquecidas (con valores de recuperación entre 94% y 97%).

Así, el nanohíbrido MWCNT-SB-dBA se posiciona como una plataforma versátil e innovadora que allana el camino para el desarrollo de diversos biosensores electroquímicos con la única condición de utilizar una glicobiomolécula como elemento de biorreconocimiento.

## Determinación electroquímica de Cu(II) empleando nanotubos de carbono funcionalizados con una base de Schiff modificada con ácidos fenilborónicos

**Alejandro Tamborelli<sup>a,b</sup>, Michael López Mujica<sup>b</sup>, Marlen Gutierrez-Cutiño<sup>c,d</sup>, Diego Venegas-Yazigi<sup>c,d</sup>, Gustavo Rivas<sup>b</sup>, Patricio Hermosilla-Ibáñez<sup>c,d</sup>, Pablo Dalmaso<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> CIQA, CONICET, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina, 5016

<sup>b</sup> INFIQC, CONICET-UNC, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 5000

<sup>c</sup> Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile, 9170022

<sup>d</sup> Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología (CEDENNA), Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile, 9170022

\* e-mail: alejandrotamborelli@gmail.com

A medida que hemos avanzado en nuestra comprensión sobre los impactos negativos que los metales pesados pueden tener tanto en los ecosistemas como en la salud humana, el cobre emerge como un elemento de interés particular. A pesar de ser un micronutriente esencial en los procesos biológicos, el exceso de cobre (Cu(II)) puede resultar altamente tóxico para los organismos vivos. Además, Cu(II) se encuentra presente como un contaminante peligroso en las aguas residuales generadas por la minería y los procesos industriales de metalurgia. Por lo tanto, se requiere llevar a cabo una medición fiable del nivel de Cu(II) en muestras ambientales con el propósito de evaluar su relevancia tanto desde una perspectiva toxicológica como ambiental, garantizando así la protección de los ecosistemas y la salud de las comunidades afectadas.

Ante tal desafío, el presente trabajo persigue contribuir al diseño y puesta a punto de un sensor electroquímico para la cuantificación altamente selectiva de Cu(II) empleando electrodos de carbono vítreo (GCE) modificados con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) funcionalizados con una nueva base de Schiff racionalmente modificada con ácidos fenilborónicos (SB-dBA), la cual le proporcionará a los CNTs dispersos propiedades quelantes lo que facilitará la formación de un complejo estable y la preconcentración de Cu(II).

La metodología empleada para la determinación de Cu(II) consistió en la adsorción selectiva de Cu(II) a través de la formación del complejo Cu(II)---SB-dBA sobre GCE/MWCNT-SB-dBA. La preconcentración se efectuó a potencial de circuito abierto por 20 min y el Cu(II) acumulado fue reducido a un potencial de -600 mV por 5 min. La señal analítica fue obtenida a partir de *stripping* anódico empleando voltamperometría de barrido lineal (LSV) entre -600 a 700 mV a 100 mV s<sup>-1</sup>. Se optimizaron distintas variables experimentales tales como electrolito soporte, tiempo de preconcentración, potencial y tiempo de reducción y selectividad del ensayo, alcanzándose en las condiciones seleccionadas, niveles de cuantificación de Cu(II) considerablemente inferiores a los establecidos por la OMS y la EPA para matrices hídricas.

Así, la sinergia de propiedades “quelantes y electrocatalíticas” en el nanohíbrido MWCNT-SB-dBA permitió el desarrollo de un sensor selectivo y sensible para la determinación electroquímica de Cu(II).

## Biosensor electroquímico a la carta para L-lactato basado en una arquitectura integrada de nanotubos de carbono funcionalizados con avidina y una nueva L-lactato oxidasa recombinante biotinilada

**Alejandro Tamborelli<sup>a,b</sup>, Michael López Mujica<sup>b</sup>, Agustina Godino<sup>c</sup>, Marilla Amaranto<sup>c</sup>,  
José Luis Barra<sup>c</sup>, Gustavo Rivas<sup>b</sup>, Pablo Dalmasso<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> CIQA, CONICET, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina, CP 5016

<sup>b</sup> INFIQC, CONICET-UNC, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, CP 5000

<sup>c</sup> CIQUIBIC, CONICET-UNC, Departamento de Química Biológica Ranwel Caputto, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, CP 5000

\* e-mail: alejandrotamborelli@gmail.com

Es bien conocido que la detección y cuantificación de L-lactato es de relevancia tanto en el diagnóstico clínico y la medicina deportiva como en la industria alimentaria. El nivel sérico de L-lactato se ha convertido en un importante indicador de diagnóstico y tratamiento de distintas enfermedades relacionadas con eventos de acidosis metabólica; mientras que, se ha comprobado su utilidad como biomarcador de fatiga muscular en medicina deportiva. Además, la determinación de L-lactato permite evaluar propiedades tan esenciales como la frescura y la calidad de productos alimenticios de consumo diario. En este escenario, los biosensores enzimáticos electroquímicos son de gran interés debido a sus características analíticas tales como alta sensibilidad y selectividad, sencillez operacional y bajos costos, siendo la inmovilización de la enzima uno de los factores claves en la construcción de la bioplataforma y en su *performance*.

El objetivo principal del presente trabajo fue desarrollar un biosensor amperométrico para L-lactato basado en una nueva L-lactato oxidasa recombinante biotinilada (bLOx), la cual fue producida en *Escherichia coli* mediante una estrategia de biotinilación *in vivo*, y su inmovilización por afinidad sobre electrodos de carbono vítreo (GCE) modificados con nanotubos de carbonos de pared múltiple funcionalizados con avidina (MWCNT- Av).

El nanohíbrido MWCNT-Av se obtuvo por sonicación de MWCNTs (0,625 mg mL<sup>-1</sup>) en Av (1,250 mg mL<sup>-1</sup> preparada en agua/etanol) durante 30 min. Se optimó el proceso de inmovilización evaluándose la influencia de la concentración de bLOx y el tiempo de interacción. La señal analítica se obtuvo amperométricamente a -100 mV a partir de la reducción del peróxido de hidrógeno generado enzimáticamente. Asimismo, se caracterizó la *performance* analítica de GCE/MWCNT-Av/bLOx en términos de sensibilidad, límite de detección, límite de cuantificación y reproducibilidad. También se estudió la selectividad del biosensor desarrollado y se comprobó su funcionamiento en muestras de suero humano enriquecido con L-lactato.

La producción recombinante de una bLOx activa y la estratégica funcionalización de CNTs con Av permitieron, *vía* la fuerte interacción bioquímica MWCNT-Av...bLOx, el desarrollo de un biosensor electroquímico a la carta para L-lactato con cifras de mérito altamente competitivas.

## **Bioplataformas electroanalíticas disruptivas basadas en biorreceptores inspirados en la naturaleza e implicados en la respuesta inmune humoral para el diagnóstico temprano de la enfermedad de Alzheimer**

**Alejandro Valverde<sup>a</sup>, Pablo Dalmaso<sup>b</sup>, Ana Montero-Calle<sup>c</sup>, María Garranzo-Asensio<sup>c</sup>, Gustavo Rivas<sup>d</sup>, José Pingarrón<sup>a</sup>, Susana Campuzano<sup>a</sup>, Rodrigo Barderas<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 28040

<sup>b</sup> Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental, CONICET, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina, 5016

<sup>c</sup> Unidad Funcional de Investigación en Enfermedades Crónicas, Chronic Disease Programme, Instituto de Salud Carlos III, Majadahonda, Comunidad de Madrid, España, 28220

<sup>d</sup> Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba, CONICET-UNC, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 5000

\* e-mail: p-dalmaso@hotmail.com

La enfermedad de Alzheimer (EA), un trastorno neurodegenerativo progresivo que se produce por la pérdida gradual de las neuronas, es la principal causa de demencia en el mundo. En la actualidad, los métodos diagnósticos disponibles de la EA (análisis de biomarcadores en líquido cefalorraquídeo y pruebas de neuroimagen cerebral), además de una aplicación clínica limitada debido a su carácter invasivo y elevado, no son capaces de detectar la enfermedad en etapas preclínicas. Este escenario se ofrece particularmente interesante para el desarrollo de nuevas herramientas analíticas, idealmente de aplicación sencilla, con costo asequible y en el punto de necesidad, que contribuyan a la identificación, determinación y validación de nuevos biomarcadores para el diagnóstico temprano y mínimamente invasivo de la EA, cuando la aplicación de la terapia oportuna es capaz de proporcionar los mejores resultados.

En este contexto, en el presente trabajo se ha desarrollado una bioplataforma electroanalítica disruptiva para la identificación, determinación y validación de una firma de autoanticuerpos séricos (AAbs) con potencial para diagnosticar de forma fiable y temprana la EA. La bioherramienta está basada en el empleo de *i*) biorreceptores inspirados en la naturaleza (identificados mediante inmunómica y proteómica y producidas en células de mamífero mediante la tecnología HaloTag, *HaloTag-AAgs*), *ii*) inmunoensayos de tipo indirecto implementados sobre la superficie de micropartículas magnéticas (*HaloTag-MBs*) y *iii*) transducción amperométrica sobre electrodos desechables de carbono usando el sistema peroxidasa (HRP)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/hidroquinona (HQ). Tras la optimización exhaustiva de las variables experimentales implicadas en la preparación y funcionamiento de la bioplataforma, la mejor discriminación entre pacientes con EA e individuos saludables se alcanzó incubando 0,5 µL de suspensión de HaloTag-MBs con 0,5 µg/mL del AAg, para su inmovilización, durante 30 min, siendo los bioconjugados obtenidos posteriormente bloqueados para evitar posibles adsorciones inespecíficas; en tanto que, el reconocimiento de los AAbs por los biorreceptores fue óptimo cuando se incubaron los bioconjugados con muestras de suero diluidas 500 veces durante 60 min. Los satisfactorios resultados alcanzados abren la puerta a una nueva vía para el diagnóstico y seguimiento mínimamente invasivo de la enfermedad, con costo asequible, en tiempos clínicamente accionables y en el punto de atención de este trastorno cerebral de elevada mortalidad y creciente prevalencia.

## Aplicación de un diseño experimental de superficie de respuesta al desarrollo de una plataforma bienzimática para la determinación ultrasensible de glucosa

**Virginia Vaschetti<sup>a</sup>, Alejandro Tamborelli<sup>a,b</sup>, Benjamín Viada<sup>a</sup>, Michael López Mujica<sup>b</sup>, Marlen Gutierrez-Cutiño<sup>c,d</sup>, Diego Venegas-Yazigi<sup>c,d</sup>, Gustavo Rivas<sup>b</sup>, Patricio Hermosilla-Ibáñez<sup>c,d</sup>, Pablo Dalmasso<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> CIQA, CONICET, Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina, 5016

<sup>b</sup> INFIQC, CONICET-UNC, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 5000

<sup>c</sup> Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile, 9170022

<sup>d</sup> Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología (CEDENNA), Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile, 9170022

\* e-mail: vvaschetti@frc.utn.edu.ar

Los biosensores electroquímicos son herramientas analíticas que garantizan resultados rápidos e *in situ* en numerosas áreas de estudio como el diagnóstico clínico. Desde la Química Analítica, la investigación actual se centra en el desarrollo de sensores altamente selectivos y sensibles debido a la baja concentración, en fluidos corporales, de marcadores específicos de una enfermedad en sus inicios. Así, es relevante proponer estrategias simples de diseño que permitan amplificar las señales electroquímicas, incrementando la sensibilidad de detección de los biosensores.

En este contexto, el presente estudio detalla la construcción de un biosensor bienzimático para glucosa a partir de un diseño experimental de superficie de respuesta (RSM). Para tal fin, se preparó un nanomaterial híbrido por sonicación (30 min) en base a  $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$  de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y  $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$  de una nueva base de Schiff modificada con ácidos fenilborónicos (SB-dBA). Luego de la modificación de electrodos de carbono vítreo (GCE) con MWCNT-SB-dBA, se procedió a inmovilizar sobre la superficie una mezcla de glucosa oxidasa (GOx) y peroxidasa de rábano picante (HRP), preparada en *buffer* fosfato  $0,5 \text{ M}$   $\text{pH} = 7,4$ , a través de la interacción entre los ácidos borónicos presentes en la base y los grupos cis-diol de las glicomoléculas.

El diseño experimental de superficie de respuesta permitió llevar a cabo un estudio sistemático de las variables relevantes involucradas en el desarrollo del sensor bienzimático, para así alcanzar aquellas condiciones óptimas que proporcionen la mejor *performance* analítica. Se utilizó un diseño central compuesto rotatable considerando 3 variables independientes en 3 niveles: *i*) concentración de HRP, *ii*) concentración de GOx y *iii*) tiempo de inmovilización de las enzimas. La variable dependiente seleccionada fue la respuesta amperométrica del sistema HRP/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /HQ luego de la adición de glucosa, siendo hidroquinona (HQ) el mediador redox.

En la bioplataforma propuesta la GOx catalizó la oxidación de la glucosa a gluconolactona y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mientras que la HRP redujo al  $\text{H}_2\text{O}_2$ , siendo ésta a su vez regenerada *vía* la oxidación catalítica de HQ a quinona (Q). Así mismo, la reducción electroquímica a  $-50,0 \text{ mV}$  de Q sobre la superficie del transductor condujo a un incremento de la corriente catódica, en tanto que los MWCNTs facilitaron la transferencia electrónica. Así es que la presencia de HRP y MWCNTs, sumado a un diseño optimizado del biosensor, propiciaron una marcada mejora de la sensibilidad y una reducción del límite de detección.

De esta manera, el sensor bienzimático desarrollado exhibe una construcción simple y eficaz que facilita la detección ultrasensible y selectiva de un analito significativo en diagnóstico clínico. Más aún, el diseño mediante RSM sirve como base para difundir el empleo de esta metodología en el diseño racional de (bio)sensores electroquímicos de notable *performance* analítica.



# SECCIÓN AQA

APLICACIONES EN QUÍMICA ANALÍTICA



## Cuantificación de la inhibición de colinesterasas por la combinación de Galantamina y Donepezilo. Análisis del efecto de la interacción por el método Chou-Talalay

**Adarvez-Feresin, Camila<sup>a</sup>, Ortiz Javier<sup>b</sup>, Piñeiro Mauricio<sup>b</sup>, Feresin Gabriela<sup>b\*</sup>**

<sup>a</sup> IMIBIO-SL CONICET, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis. Ejército de Los Andes 950, 5700, San Luis, Argentina.

<sup>b</sup> Instituto de Biotecnología, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, Avenida Libertador General San Martín 1109 (O), 5400 San Juan, Argentina.

\*e-mail: gferesin@unsj.edu.ar

El uso combinado de drogas, puede modificar el efecto por la interacción farmacológica entre ellas, resultando en sinergia, antagonismo o indiferencia. En la enfermedad de Alzheimer, el tratamiento inicial aprobado son monodrogas inhibidoras de colinesterasas como galantamina (G), donepezilo (D), rivastigmina y terapia combinada de donepezilo- memantina, estas son paliativas y suelen presentar efectos secundarios importantes. El objetivo fue cuantificar *in vitro* la inhibición sobre las colinesterasas mediante la combinación de G+D y analizar la interacción más efectiva con el método Chou-Talalay. Se determinó el valor de la concentración inhibitoria media ( $CI_{50}$ ) para G y D de manera individual y combinadas frente a AChE y BuChE mediante el método de Ellman modificado<sup>1</sup>. Las absorbancias se obtuvieron con un lector de microplacas (Thermo Scientific Multiskan FC, USA) a 405 nm. Las combinaciones de G+D fueron de (0,25; 0,5; 1; 2 y 4)  $\times CI_{50}$ . La interacción entre drogas, el índice combinatorio (IC) y el índice de reducción de concentración (IRC), se estimaron mediante la teoría unificada, de Chou-Talalay utilizando el software CompuSyn<sup>2</sup>. Los valores de  $CI_{50}$  individuales para G y D frente a AChE fueron 0,97  $\mu M$  y 0,06  $\mu M$ , respectivamente. Mientras que, para BuChE, los valores de  $CI_{50}$  individuales para G y D, fueron 11,41  $\mu M$  y 4,71  $\mu M$ , respectivamente. En relación a las combinaciones evaluadas, para AChE, la combinación de G (2,096  $\mu M$ ) + D (0,08  $\mu M$ ) mostró un efecto aditivo ( $0,9 < IC < 1,1$ ), mientras que el resto de combinaciones resultaron en valores de  $IC > 1,1$ , relacionado con antagonismo leve, no obstante, todas las combinaciones redujeron la concentración para D ( $IRC > 1$ ). Por otra parte, para BuChE, tres de cinco combinaciones mostraron una interacción en el umbral del efecto aditivo ( $0,9 < IC < 1,1$ ). Para las concentraciones más altas, la tendencia fue un efecto sinérgico. En el caso de BuChE, todas las combinaciones de G+D mostraron una reducción de la concentración ( $IRC > 1$ ). En este sentido, la combinación G+D mostró una  $CI_{50}$  de 0,78  $\mu M$  para AChE con una reducción de dosis de G (22,8 %) y de D (55,1 %); y una  $CI_{50}$  de 9,48  $\mu M$  para BuChE con una disminución de dosis importante de G (40,5 %) y D (43,3 %). Se concluye que estas combinaciones podrían reducir efectos secundarios en el uso farmacológico de G y D.

<sup>1</sup> J.E. Ortiz, N.B. Pigni, S.A. Andujar, G. Roitman, F.D. Suvire, R.D. Enriz, A. Tapia, J. Bastida, G.E. Feresin, 2016, J Nat Prod. 79 1241–1248. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.5b00785>.

<sup>2</sup> Chou, T.C. 2010. Drug combination studies and their synergy quantification using the Chou-Talalay method. Cancer Res 70: 440-446. DOI: 10.1158/0008-5472.CAN-09-1947I



## Empleo de electroforesis capilar y herramientas quimiométricas para la determinación de imidazolinonas en bebidas vegetales

**Aguilera Ángela Y.<sup>a\*</sup>, Elias Valber<sup>b</sup>, Ramos Railson<sup>b</sup>, Costa André<sup>c</sup>, Springer Valeria<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> INQUISUR, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina

<sup>b</sup> Universidade Estadual de Paraíba, Campina Grade, Paraíba, Brasil

<sup>c</sup> Alcalitech Automação e Instrumentação Analítica, Campina Grade, Paraíba, Brasil

\* yanina.aguilera@uns.edu.ar

Los herbicidas pertenecientes a la familia de las imidazolinonas, en particular imazapir e imazamox, se utilizan ampliamente en nuestro país para el control de malas hierbas en cultivos. Sin embargo, el empleo inadecuado de estos herbicidas puede derivar en la presencia de residuos en los alimentos que consumimos pudiendo causar consecuencias graves en la salud<sup>1</sup>. Por otro lado, en los últimos años, se ha incrementado notablemente el consumo de bebidas o “leches” vegetales, principalmente asociado a nuevas tendencias en la alimentación y al requerimiento por parte de individuos con dietas especiales<sup>2</sup>. De allí la necesidad de realizar la determinación rápida de residuos de estos plaguicidas para garantizar su inocuidad química.

En este trabajo se propone un método simple y rápido para la determinación simultánea de imidazolinonas en bebidas vegetales a base de almendras, soja y quinoa. Para ello, se emplean en forma conjunta la técnica de electroforesis capilar y herramientas quimiométricas, sin requerir pretratamiento específico para las muestras.

La separación se lleva a cabo en un capilar de sílice fundida (52,5 cm de longitud efectiva, 62,5 cm longitud total y 75  $\mu\text{m}$  de diámetro interno) a 20 °C, aplicando un voltaje de separación de 20 kV y utilizando una solución de borato sódico 20 mM (pH 9,5) como electrolito. Para el acondicionamiento diario del capilar se utiliza NaOH 0,1 M (3 minutos), agua Mili-Q (2 minutos) y solución electrolito (5 minutos). La muestra se inyecta aplicando 0,5 psi durante 10 segundos y la detección se realiza a 254 nm.

La preparación de las muestras consta de sólo tres pasos, necesarios para su inyección en el sistema electroforético: 1) precipitación de las proteínas con una mezcla de metanol:acetonitrilo:ácido clorhídrico (10:40:17 v/v), 2) centrifugación (5 minutos a 5000 rpm) y 3) filtración.

El empleo de herramientas quimiométricas permite modelar las interferencias relacionadas con el efecto matriz en las muestras alimentarias. Para ello, se utiliza el método de mínimos cuadrados parciales (PLS) donde se busca la mejor correlación entre los electroferogramas y la concentración de plaguicidas. En este caso, para cada muestra se comparan las áreas de los picos electroforéticos obtenidos entre los 7 – 12 minutos de separación. Todos los procedimientos quimiométricos se realizan a través de Matlab. Para ambos analitos se obtuvo relación lineal en el rango de concentraciones entre 1,00 – 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  en leche de quinoa y soja, y entre 100 – 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  para leche de almendras. En todos los casos, los resultados preliminares indicaron correlaciones lineales aceptables ( $R^2 > 0,80$ ) teniendo en cuenta las muestras de calibración.

Actualmente, se trabaja en la adquisición de medidas referentes a muestras de predicción externas y, por último, se verificará la confiabilidad del modelo frente a muestras que no participaron en el proceso de construcción del modelo de calibración.

<sup>1</sup> Sevim Ç, Çomaklı S, Taghizadehghalehjoughi A, Özkaraca M, Mesnage R, Kovatsi L, Burykina TI, Kalogeraki A, Antoniou MN, Tsatsakis A, Toxicology Reports 6 (2019) 42–50.

<sup>2</sup> Vailati AP, Fuentes Cuiñas AA, Gomis J, Revista de Marketing Aplicado 26 (2022) 62–75.

## Residuos de Pesticidas en Insectos Comestibles de África Subsahariana: Evaluación del Riesgo

Giulia Poma<sup>1\*</sup>, Shanshan Yin<sup>1,2</sup>, Bilikis T. Folarin<sup>1,3,4</sup>, Alicia Macan Schönleben<sup>1</sup>, Jasper Bombeke<sup>1</sup>, Jorgelina C. Altamirano<sup>1,5,6</sup>, Geoffrey Ssepuuya<sup>7</sup>, Dorothy Nakimbugwe<sup>8</sup>, Temilola Oluseyi<sup>3</sup>, Adrian Covaci<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Toxicological Centre, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, 2610 Wilrijk, Belgium

<sup>2</sup> Key Laboratory of Pollution Exposure and Health Intervention of Zhejiang Province, Interdisciplinary Research Academy (IRA), Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, China

<sup>3</sup> Department of Chemistry, University of Lagos, Lagos State, Nigeria

<sup>4</sup> Chemistry Department, Chrisland University, Ogun State, 23409, Nigeria

<sup>5</sup> Instituto Argentino de Nivología, Glaciología y Ciencias Ambientales (IANIGLA), CONICET-UNCuyo-Government of Mendoza, P.O. Box. 331 (5500), Mendoza, Argentina

<sup>6</sup> Universidad Nacional de Cuyo, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, P.O. Box 33 (5500) Mendoza, Argentina

<sup>7</sup> Kyambogo University, Department of Food Science and Technology, Faculty of Science, P. O. Box, 1, Kyambogo, Kampala, Uganda

<sup>8</sup> Department of Food Technology and Nutrition, CAES, Makerere University, P. O. Box, 7062, Kampala, Uganda

Jaltamirano@mendoza-conicet.gob.ar

El uso de pesticidas en la agricultura es una práctica común en todo el mundo, especialmente en los países del África subsahariana (ASS), donde la intensificación agrícola y la necesidad de controlar los vectores de enfermedades son esenciales. Sin embargo, el consumo de insectos comestibles (EI) recolectados de la naturaleza en ASS plantea preocupaciones debido a la posible presencia de residuos de pesticidas no controlados. En este estudio, investigamos los residuos de pesticidas heredados (OCP) y de uso actual (CUP) en EI consumidos en Uganda y Nigeria, evaluando el riesgo para la salud asociado con su ingesta.

Los OCP objetivo estuvieron por debajo del límite de cuantificación (LOQ) en todos los EI analizados, excepto el hexaclorobenceno. Por otro lado, se detectaron niveles notables de varios CUP, siendo la cipermetrina el más presente, con una concentración media de 17 ng/g en peso seco. El grillo nigeriano *Brachytrupes membranaceus* fue la muestra más contaminada, con concentraciones de aldicarb, propoxur, clorpirifos, diclorvos y paclobutrazol que alcanzaron niveles significativos.

A pesar de la presencia de residuos de pesticidas, las concentraciones se encontraron generalmente por debajo de los límites máximos de residuos (LMR) establecidos. La evaluación del riesgo dietético no indicó amenazas para la salud de la población adulta. Sin embargo, debido a los desafíos encontrados durante este estudio, se sugiere realizar investigaciones más exhaustivas sobre la seguridad química de los insectos comestibles en ASS e integrar el estudio de insectos en análisis dietéticos más amplios. Este estudio destaca la importancia de monitorear los niveles de pesticidas en los EI y la necesidad de estudios continuos para garantizar la seguridad alimentaria en ASS. Además, se enfatiza la importancia de integrar los insectos comestibles en investigaciones más amplias sobre la dieta para comprender mejor su impacto en la salud humana.

Palabras claves: pesticidas legislados, pesticidas de uso actual, entomofagia, África subsahariana, exposición humana

Ref:

Poma, G. *et al.* First insights into the occurrence of pesticide residues in edible insects from sub-Saharan African countries. *J. Environ. Expo. Assess.* **1**, 23 (2022).

## Desarrollo de un nanosensor colorimétrico para la detección descentralizada de plomo en solución acuosa

**Ansín A.<sup>a\*</sup>, Torres J.<sup>b</sup>, Méndez E.<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, UdelaR, Montevideo, Uruguay

<sup>b</sup>Laboratorio de Química Inorgánica, Facultad de Química, UdelaR, Montevideo, Uruguay

\*aansin@fcien.edu.uy

Pese a los grandes avances regulatorios y de descontaminación que tuvieron lugar en las últimas dos décadas, el plomo continúa representando un riesgo sanitario y ambiental. Dado que una vez detectado los síntomas de la intoxicación crónica no existe un tratamiento para revertirlo, es necesario realizar la detección proactiva del contaminante en el ambiente laboral o en el hogar, lo cual requiere el desarrollo de sistemas analíticos descentralizados de bajo costo y simple utilización para poder realizar muestreos masivos<sup>1,2</sup>. Debido a su alto coeficiente de extinción molar, así como al marcado cambio de color asociado a su agregación, las nanopartículas de oro (AuNP) presentan un gran potencial analítico<sup>3</sup>. A su vez, los carbonilos del citrato tradicionalmente utilizado para su síntesis y recubrimiento tienen afinidad por diversos iones metálicos incluyendo el plomo.

El sistema analítico para la detección de plomo en soluciones acuosas se basó en el empleo de AuNP-citrato en medio alcalino franco ( $\text{pH} > 11$ ) con un diámetro hidrodinámico de 20 nm, y un potencial Z de -44 mV. El fundamento de la detección se basa en la selectividad del sensor por especies solubles a altos valores de pH, para los que la mayoría de los cationes se encuentran precipitados como sus hidróxidos, salvo el plomo que forma complejos tri y tetrahidroxilados<sup>4,5</sup>. Debido a que tanto la carga neta de las nanopartículas como la de los complejos es negativa, se estudió el efecto de la fuerza iónica para apantallar la carga de las nanopartículas, facilitando así su interacción química con los complejos de plomo.

La especiación del plomo en función del pH mostró que la formación del hidróxido insoluble  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  constituye una interferencia importante a valores de pH altos, y que su solubilización se alcanza sólo parcialmente a valores de  $\text{pH} > 11.15$ . Por su parte, el comportamiento de las AuNPs-citrato a estos valores extremos de pH muestran un incremento en la resistencia a la agregación en comparación con las AuNPs-citrato a pH 5.5, con un potencial Z de -39 mV. El efecto de la fuerza iónica sobre la capacidad de reconocimiento de los iones  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  muestra que es favorable el apantallamiento iónico de la carga neta de las<sup>3</sup> AuNPs-citrato.

La especiación del Pb por titulación conductimétrica y potenciométrica en las condiciones de trabajo mostraron las dificultades de mantener un pH básico en sistemas involucrando Pb y AuNPs-citrato. La cinética del proceso de agregación sugiere que la respuesta del sensor es dependiente del tiempo, en un rango de alrededor de 30 min.

<sup>1</sup>Ansín A, Galieta G, Botasini S, Méndez E. Lead analysis in paints for high impact control in homes. *Analytical Methods*. 2019;11(33):4254-9.

<sup>2</sup>Vostal JJ, Taves E, Sayre JW, Charney E. Lead analysis of the house dust: a method for the detection of another source of lead exposure in inner city Children. *Environmental Health Perspectives*. 1974 7:91-7.

<sup>3</sup>Yu L, Andriola A. Quantitative gold nanoparticle analysis methods: A review. *Talanta*. 2010 Aug 15;82(3):869-75.

<sup>4</sup>Powell KJ, Brown PL, Byrne RH, Gajda T, Hefter G, Leuz AK, Sjöberg S, Wanner H. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The  $\text{Pb}^{2++} \text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$  systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2009 Oct 31;81(12):2425-76. <sup>5</sup>Guan J, Jiang L, Zhao L, Li J, Yang W. pH-dependent response of citrate capped Au nanoparticle to  $\text{Pb}^{2+}$  ion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008 Aug 1;325(3):194-7.

## Desarrollo de un método cromatográfico-quimiométrico para la determinación de agroquímicos en aceites esenciales cítricos

**Marina Antonio\***, Mirta Alcaraz, Milagros Montemurro, María Julia Culzoni

Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría, UNL-CONICET, Santa Fe, Argentina, S3000ZAA

\* e-mail: marinaolivotti@gmail.com

La citricultura es una de las actividades económicas y productivas más importantes de nuestro país, con más de 132.000 hectáreas destinadas a la producción de naranjas, pomelos, mandarinas y limones.<sup>1</sup> Gran parte de estos cultivos son destinados a la elaboración de aceites esenciales para consumo interno y exportación, que se utilizan fundamentalmente en las industrias alimenticia y cosmética. Los aceites esenciales se obtienen a partir de la capa lipofílica de los cítricos, por lo tanto, los niveles residuales de fitosanitarios en la fruta y los métodos de extracción empleados pueden aumentar la presencia y persistencia de estos compuestos en los aceites. En nuestro país, SENASA establece los límites máximos de residuos (LMR) de fitosanitarios sobre los cítricos;<sup>2</sup> sin embargo, hasta el momento, no existe regulación respecto de los niveles residuales permitidos de estos compuestos en los aceites esenciales. Por ello es necesario realizar investigaciones integrales que permitan determinar la presencia de agroquímicos residuales en aceites esenciales con el fin de garantizar la inocuidad y seguridad de estos productos. En este trabajo, se presenta el desarrollo de un método basado en resolución cromatográfica con detección espectral de absorbancia UV y fluorescencia asistido por análisis quimiométrico de datos para la determinación simultánea de 12 agroquímicos que presentan diferentes propiedades fisicoquímicas (organofosforados, organoclorados, neonicotinoides y bencimidazólicos) y sus productos de degradación en aceites esenciales elaborados a partir de frutas cítricas. Para el desarrollo del método cromatográfico, se utilizó un HPLC Agilent 1260 LC y la separación de los analitos se logró con una columna ZORBAX SB-Aq (4,6 x 150 mm, tamaño de partícula 3,5  $\mu\text{m}$ ), con un flujo de 1 mL min<sup>-1</sup> en condición de elución de gradiente (75:25–50:50–30:70– 0:100–75:25 agua:MeOH). Para la calibración se confeccionaron mezclas aleatorizadas por bloques de analitos y se prepararon muestras de validación conteniendo los 12 analitos. Para cada tiempo de elución se registraron los espectros de absorbancia UV, con un detector de arreglo de diodos, y los de fluorescencia, con un detector de fluorescencia de barrido rápido, con el fin de explotar las propiedades ópticas de los compuestos, obteniéndose datos de segundo orden. Con los datos cromatográficos obtenidos, se construyeron modelos de calibración multivariada de segundo orden, utilizando herramientas quimiométricas apropiadas. Para analizar la presencia de agroquímicos en aceites esenciales cítricos de diversa naturaleza, se desarrolló y optimizó una metodología de extracción y preconcentración utilizando herramientas de diseño experimental.

<sup>1</sup>INDEC. Censo Nacional Agropecuario, 2018.

<sup>2</sup>SENASA. Plan Nacional de control de residuos e higiene de alimentos de origen vegetal, 2023. Agradecimientos Universidad Nacional del Litoral, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

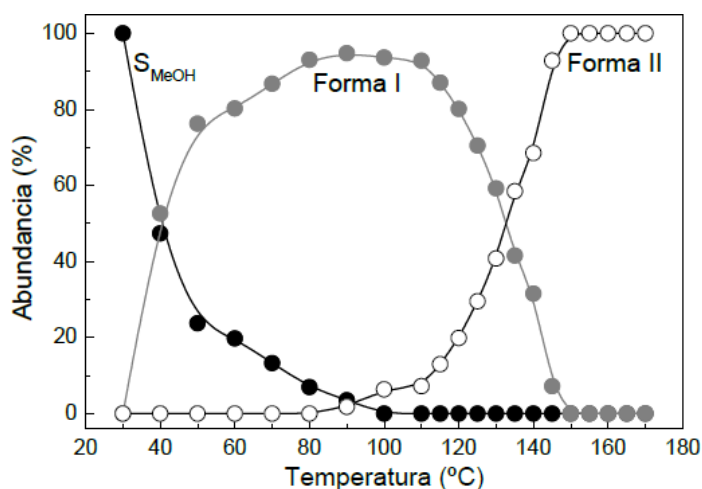
## Identificación de las fases sólidas involucradas en la transformación térmica de un solvato de Espironolactona utilizando espectroscopía MIR/MCR-ALS

**Marina Antonio\*, Franco Arcadi, Rubén Maggio**

Área Análisis de Medicamentos. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. Instituto de Química Rosario (IQUIR, CONICET-UNR), Rosario, Santa Fe, Argentina.  
 \*e-mail: marinaolivotti@gmail.com

Espironolactona (SPN) es un fármaco ampliamente utilizado en el tratamiento de la hipertensión arterial y la insuficiencia cardíaca.<sup>1</sup> SPN presenta dos formas cristalinas anhidras (Formas I y II) y varias formas solvatadas, entre ellas un solvato en Metanol ( $S_{MeOH}$ ).<sup>2</sup> Los estudios reportados en la literatura indican que cuando  $S_{MeOH}$  es sometido a calentamiento empleando calorimetría diferencial de barrido (DSC), se produce su desolvatación hacia la Forma II. Sin embargo, los eventos endotérmicos observados dan cuenta de la presencia de un posible intermediario no identificado en dicho proceso. Por lo tanto, se requiere obtener mayor información respecto a la identidad de todas las fases sólidas involucradas.

Para ello, se implementó una estrategia analítica basada en la aplicación de resolución multivariada de curvas acoplada a cuadrados mínimos alternantes (MCR-ALS) a datos provenientes de espectroscopia de infrarrojo medio (MIR) obtenidos a partir de una muestra de  $S_{MeOH}$  sometida a calentamiento progresivo en el intervalo comprendido en 30–170 °C.



Mediante este análisis, fue posible demostrar que  $S_{MeOH}$  se desolvata a los 63 °C, obteniéndose la Forma I completamente anhidra. Este polimorfo permanece sin cambios hasta los 120 °C, cuando funde y recristaliza a la Forma II, que alcanza el 100% a 150 °C antes de la fusión de SPN (200 °C). La aplicación de MCR-ALS a datos espectrales permitió establecer las temperaturas de transición de fase e identificar todas las especies involucradas en la desolvatación de  $S_{MeOH}$ . De esta manera, se corroboró la existencia de un intermediario (Forma I) en la transformación de  $S_{MeOH}$  a la Forma II, representando una alternativa para la obtención del primer polimorfo.

<sup>1</sup>Jolobe OMP, Eur. J. of Int. Med., 24 (2013).

<sup>2</sup>Agafonov V, Legendre B, Rodier N, Wouessidjewe D, Cense JM, J. of Pharm. Sci., 80 (1991). Agradecimientos  
 Los autores agradecen el apoyo financiero recibido del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET; PUE IQUIR 2006) y la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la UNR (Proyectos BIO498 y BIO572).

## Desarrollo de una innovadora solución portátil que fusiona UV-vis y machine learning para la autenticación rápida de vinagres de vino con Denominación de Origen Protegida: UVinegar

**Silvana M. Azcarate<sup>a\*</sup>, M. Pilar Segura-Borrego<sup>b</sup>, Diego L. García-González<sup>c</sup>, Jose M. Amigo<sup>d</sup>, Cristina Úbeda<sup>b</sup>, Lourdes M. Morales<sup>b</sup>, Raquel M. Callejón<sup>b</sup>, Rocío Ríos-Reina<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Instituto de Ciencias de La Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Av. Uruguay 151 (6300) Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

<sup>b</sup> Área de Nutrición y Bromatología, Fac. Farmacia, Univ. Sevilla, C/P. García González no. 2, Sevilla, Spain, E-41012.

<sup>c</sup> Instituto de la Grasa (CSIC), Campus University Pablo de Olavide - Building 46, Ctra. de Utrera, km. 1, Sevilla, Spain, E- 41013.

<sup>d</sup> Departamento de Química Analítica, Universidad del País Vasco, Leioa, España. IKERBASQUE, Fundación Vasca para la Ciencia, Bilbao, Spain.

\*e-mail: silvanaazcarate@gmail.com.ar

El vinagre de vino, durante mucho tiempo, ha sido considerado un subproducto de la industria vitivinícola, pero en los últimos años ha experimentado un cambio en su apreciación<sup>1</sup>, considerándose alguno de los vinagres de vino como productos de alta calidad y llegando incluso a ser protegidos por denominaciones de origen (DOP), encontrándose 3 de 5 existentes en España: Vinagre de Jerez, Vinagre del Condado de Huelva y Vinagre de Montilla-Moriles. La creciente diversidad y demanda de vinagres en el mercado hace necesario el desarrollo de nuevos controles de calidad eficientes que protejan su identidad y autenticidad, evitando la falsificación y el etiquetado incorrecto, y protegiendo a su vez a los consumidores y productores<sup>1</sup>. Para garantizar la autenticidad de estos vinagres, se requiere el control de numerosos parámetros fisicoquímicos y sensoriales, los cuales son comúnmente determinados por métodos analíticos convencionales, robustos, pero a la vez costosos y laboriosos<sup>1</sup>. Sin embargo, en los últimos años, ha surgido la necesidad de desarrollar métodos analíticos rápidos, económicos, y efectivos, entre los cuales destaca la espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) como una técnica útil para la caracterización y diferenciación de vinos y vinagres<sup>2,3</sup>. En un estudio previo<sup>2</sup>, esta técnica demostró ser útil para la clasificación de vinagres de vino según su calidad y DOP, pudiendo desarrollarse una primera versión de un *software* ("VinagarScan") que permitía la clasificación de vinagres utilizando datos obtenidos por UV-vis<sup>3</sup>. Teniendo en cuenta estos resultados y el interés de los Consejos Reguladores, el objetivo de este trabajo es desarrollar e implementar una nueva herramienta llamada "UVinegar", consistiendo en maletín analítico portátil que fusione hardware (UV-vis) y software (Vinagarscan), sirviendo como un método de cribado *in situ* que determine la autenticidad y calidad de vinagres de un gran número de muestras en poco tiempo y de forma sencilla y económica. Para ello se analizaron un total de 50 vinagres de vino de las tres DOP de las distintas categorías establecidas, junto con 20 vinagres sin DOP de diferentes orígenes

geográficos. Estas muestras se analizaron mediante un espectrofotómetro UV-vis portátil. Los datos se analizaron quimiométricamente bajo entorno MATLAB para desarrollar un modelo jerárquico de clasificación. Este modelo jerárquico consta de tres niveles en el que se desarrollaron modelos SIMCA y PLS-DA. El primer nivel diferencia las muestras envejecidas de no envejecidas, el segundo diferencia las muestras con DOP de las sin DOP y entre DOPs, y el último nivel diferencia las categorías dentro de cada una de las DOP. A partir de los datos obtenidos y preprocesados de UV-vis, el modelo jerárquico creado se tradujo al entorno C++, desarrollando así una primera versión de un software, libre, fácilmente exportable e instalable. Así, el desarrollo del prototipo incluye en un mismo dispositivo un detector UV-vis (con longitudes de ondas específicas) y el software creado.

<sup>1</sup>Ríos-Reina R, Segura-Borrego MP, Úbeda C, Morales ML, Callejón RM, Advances in Vinegar Production, 2019.

<sup>2</sup>Ríos-Reina R, Azcarate SM, Camiña J, Callejón RM, Amigo JM, Chemom. Intell. Lab. Syst., 191 (2019) 42-53.

<sup>3</sup>Ríos-Reina R, Caballero D, Azcarate SM, García-González DL, Callejón RM, Amigo JM, Chemosensors, 9 (2021) 296.

Agradecimientos: Plan Andaluz de Investigación, Desarrollo e Innovación (PAIDI 2020)". Ref. AT21\_00018.

## Evaluación de plataformas analíticas-quimiométricas para el monitoreo in situ de derivados de petróleo en suelos contaminados

Melany Guerra<sup>a</sup>, Florencia Cora Jofré<sup>a,b</sup>, Silvana Azcarate<sup>a,b,\*</sup>, José Camiña<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UNLPam), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, CPA L6300CLB

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, CPA L6302EPA

\* e-mail: silvanaazcarate@gmail.com

En los sitios de extracción, la determinación de petróleo en muestras ambientales (tanto en suelo como biopilas) se informa como hidrocarburos totales de petróleo (HTP), los cuales incluyen una amplia gama de compuestos. Los HTP como contaminantes pueden permanecer en el suelo durante varios años, pero también desplazarse y contaminar zonas aledañas<sup>1</sup>. Si bien existen procedimientos estándar para cuantificar HTP en suelo, todos requieren una preparación de muestras que demandan mucho tiempo, mano de obra especializada y se limitan al análisis en el entorno de un laboratorio. El análisis de HTP se lleva a cabo mediante extracción con solventes orgánicos, seguida de cuantificación mediante espectroscopia infrarroja (IR), gravimetría o cromatografía de gases<sup>2</sup>. Además de las limitaciones mencionadas anteriormente, estas metodologías producen residuos de solventes nocivos para el ambiente. Por ello, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar y comparar diferentes plataformas analíticas-quimiométricas mediante análisis no dirigidos basados en IR cercano de onda corta (SW-NIR) e imágenes digitales (DI) para la detección y cuantificación de HTP en suelos contaminados de la Provincia de La Pampa. Para ello, se obtuvieron 43 muestras de suelos (no contaminadas –NC- y contaminadas -C-) de la zona de 25 de Mayo, La Pampa, donde se desarrolla la actividad hidrocarburífera de la provincia. Las muestras usadas para la etapa de calibración se prepararon en el laboratorio a partir de suelos NC empleando derivados de petróleo (P) como contaminante. Se mezclaron las alícuotas correspondientes de P con 10 mL de hexano para obtener suelos con una concentración de HTP entre 0 y 30000 mg kg<sup>-1</sup>. Posteriormente, las muestras se secaron al aire durante 3 días y se tamizaron con tamiz de 2 mm. Para comparar los métodos propuestos, se cuantificó los HTP en todas las muestras empleando un procedimiento estándar, bajo norma EPA 9071B de extracción por Soxhlet. Para realizar las mediciones por SW-NIR y DI, se colocaron 25 g de suelo seco en placas de Petri. Las imágenes se adquirieron con una cámara digital de teléfono celular (Samsung Galaxy S20 plus) y se descompusieron en histogramas de color (RGB, HSI y escala de grises) que se utilizaron como información analítica. Los espectros SW-NIR se obtuvieron por medición directa en modo reflectancia difusa en un rango espectral de 950 a 1650 nm con un equipo Ocean Optics. Los histogramas y los espectros preprocesados de las muestras de suelos preparadas en el laboratorio y las concentraciones de HTP, se utilizaron para desarrollar modelos de calibración. Para esto, el conjunto de datos se dividió aleatoriamente en conjuntos de calibración y validación (70/30) usando el algoritmo Kennard-Stone. Los modelos predictivos se obtuvieron aplicando un análisis de regresión por cuadrados mínimos parciales (PLSR) y se validaron internamente mediante validación cruzada (*Leave-one-out*). La validación externa se realizó con la predicción de la concentración de HTP de las muestras del conjunto de validación. El método desarrollado se aplicó a las muestras C para predecir la concentración de HTP y se aplicó un test *t* de datos emparejados, no hallándose diferencias significativas entre los resultados obtenidos en los métodos propuestos (SW-NIR y DI) y de referencia. Ambos sistemas de análisis pueden ser utilizados para el monitoreo ambiental *in situ*, posibilitando un análisis rápido, sostenible y sustentable, y que permitirán avanzar de manera eficaz en un mejor conocimiento de la zona bajo estudio.

<sup>1</sup>Hosseini K, Taghavi L, Ghasemi S, Dehghani Ghanatghehstani M, International Journal of Environmental Science and Technology, 20 (2022) 1411–1420.

<sup>2</sup>Faustorilla MV, Chen Z, Dharmarajan R, Naidu R, Journal of Chromatographic Science, 55 (2017) 775–783.

## Tasa de transferencia de elementos nutrientes en infusiones de hojas de coca

**Balverdi Pilar\***, Balverdi Cecilia, Chayle Luz, Marchisio Patricia, Sales Adriana

Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. Ayacucho 471.  
San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina. CP 4000  
\*e-mail: pilarbalverdi@gmail.com

La coca (*Erythroxylum coca*) es una planta nativa de América del Sur, especialmente de la región andina. Su consumo en forma de infusiones (mate de coca) es muy popular en el norte argentino, y ha sido utilizada tradicionalmente como estimulante y energizante suave<sup>1</sup>. Popularmente se considera que las infusiones tienen propiedades nutricionales beneficiosas debido a su contenido mineral<sup>2</sup>, sin embargo, esta idea se encuentra en discusión, ya que no hay información disponible sobre el porcentaje de transferencia de elementos de las hojas a la infusión. En este trabajo se evaluó la tasa de transferencia porcentual (T%) de Fe, Cu, Ca, Na y K en infusiones. Se analizaron muestras de hojas de coca comercializadas en diferentes zonas de la provincia de Tucumán. Las hojas fueron sometidas a una digestión ácida asistida por microondas y además, se prepararon infusiones.

Las determinaciones de Fe, Ca y Cu se realizaron por espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS), mientras que las determinaciones de Na y de K se realizaron por fotometría de llama. La tasa de transferencia (T%) se calculó relacionando las concentraciones de elementos en las hojas y en las infusiones<sup>3</sup>. En la Tabla se presentan las concentraciones de los elementos analizados en las hojas (H) y en las infusiones (I).

M	Fe		Cu		Ca		Na		K	
	H	I	H	I	H	I	H	I	H	I
1354	42,6± 8,6	<LD <sup>1</sup>	4,85±0,98	<LD <sup>3</sup>	11473±1056	7,80±0,47	47,9±4,3	18,1±4,9	12676±871	82,9±2,3
1355	66,6± 3,6	<LD <sup>1</sup>	6,63±1,00	<LD <sup>3</sup>	10192±603	8,46±0,00	167±20	40,6±3,9	13952±210	85,3±1,1
1356	98,1±11,3	<LD <sup>1</sup>	6,94±1,10	<LD <sup>3</sup>	10470±328	17,2±1,2	53,4±4,0	<LD <sup>4</sup>	12790±958	77,2±3,5
1357	56,0±17,2	<LD <sup>1</sup>	4,85±0,87	<LD <sup>3</sup>	9170±756	18,7±2,3	55,4±5,5	<LD <sup>4</sup>	9770±149	73,2±4,6
1358	120±7	<LD <sup>1</sup>	5,41±1,30	<LD <sup>3</sup>	18988±438	24,6±0,00	84,7±6,3	<LD <sup>4</sup>	13728±237	103±1
1359	116±8	<LD <sup>1</sup>	7,79±0,89	<LD <sup>3</sup>	10687±572	24,9±2,3	80,1±7,2	<LD <sup>4</sup>	12922±1055	105±7
1362	115±6	<LD <sup>1</sup>	3,91±1,18	<LD <sup>3</sup>	13342±1109	14,1±1,2	46,4±4,9	<LD <sup>4</sup>	7488±551	61,0±1,1
1363	101±19	<LD <sup>1</sup>	8,04±0,88	<LD <sup>3</sup>	7133±630	3,39±0,00	51,4±5,0	<LD <sup>4</sup>	13770±996	84,6±6,9
1364	87,1±5,2	<LD <sup>1</sup>	6,31±0,66	<LD <sup>3</sup>	6978±679	3,00±0,46	53,3±3,9	<LD <sup>4</sup>	12051±1006	82,9±4,5
1365	77,4±4,2	<LD <sup>1</sup>	5,88±0,13	<LD <sup>3</sup>	10019±729	25,2±0,00	77,7±5,4	<LD <sup>4</sup>	13360±949	110±10

M=Identificación de las muestras; H=Hojas (mg.kg<sup>-1</sup>); I=Infusión (mg.L<sup>-1</sup>).

<sup>1</sup>LD (Fe)=0,094 mg.L<sup>-1</sup>; <sup>2</sup>LD (Cu)=0,151 mg.L<sup>-1</sup>; <sup>3</sup>LD (Na)=0,403 mg.L<sup>-1</sup>

Los niveles encontrados en las hojas de coca fueron K>Ca>Fe>Na>Cu. En las infusiones, solo se pudieron cuantificar Ca y K, el Na solamente en dos muestras. Los demás elementos no se detectaron. La T% para el Ca dió entre 4,4 y 20,3% y para el K entre 61,0 y 80,4%, mientras que para las muestras de Na fue de 24,5 y 37,5%. Los ensayos de recuperación de todos los elementos, tanto en las infusiones como en las digestiones se encontraron entre 90 y 112%.

Los resultados indicaron que el K tiene una tasa de transferencia mucho mayor que la del Ca. La OMS recomienda una ingesta diaria de 3500 mg de K y entre 1000 y 1300 mg de Ca, mientras que para el Na sugiere menos de 2400 mg. Según los resultados obtenidos, el consumo de una infusión de coca diaria aporta en promedio 17,3 mg de K, 2,9 mg de Ca y 29 mg de Na, valores significativamente inferiores a los recomendados.

<sup>1</sup>Pablo Zuleta, Deysy Lorena Daza M. (2018). "Revisión sistemática de artículos científicos de uso medicinal, nutricional y agroindustrial de la hoja de coca y sus derivados", khoka Alternativa

<sup>2</sup>Ordoñez, E., Menacho-Mallqui, T., Reategui, D. (2021). Cuantificación de minerales en plantas medicinales y sus infusiones utilizando Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICO-OES). *Agroindustrial Science*, 11(3): 313-322. <http://dx.doi.org/10.17268/agroind.sci.2021.03.09>

<sup>3</sup>Schulzki, G., Nüblein, B., Sievers, H. (2017). Transition rates of selected metals determined in various (*Camellia sinensis* L. Kuntze) and herbal/fruit infusions. *Food chemistry*. 215. 22-30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.093> Agradecimientos: este trabajo se realizó en el marco del proyecto PIUNT D754.



## Ensamblaje de técnicas analíticas y métodos estadísticos en el estudio del material particulado 2.5 en Buenos Aires

**Facundo Baraldo Victorica<sup>a\*</sup>, P. Lichtig<sup>b</sup>, J. Gelman Constantin<sup>b</sup>, D. Alessandrello<sup>b</sup>, M. Diaz Resquin<sup>b</sup>, R.A. Espada<sup>b</sup>, H. Bajano<sup>b</sup>, M.A. De Oto<sup>b</sup>, C. Rössler<sup>b</sup> y L.E. Dawidowski<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> División de Servicios Analíticos, Gerencia Química, CAC, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, San Martín, Buenos Aires, 1650, Argentina.

<sup>b</sup> División Química Atmosférica, Gerencia Química, CAC, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, San Martín, Buenos Aires, 1650, Argentina.

\* e-mail: facundobaraldo@cnea.gov.ar

La relevancia de los aerosoles atmosféricos (o material particulado atmosférico) ha sido enfatizada en las últimas décadas, tanto por su influencia directa en la salud humana<sup>1, 2</sup>, como por su influencia sobre el balance energético de la Tierra<sup>3</sup>, el ciclo hidrológico, la circulación atmosférica, y la abundancia de gases traza. Las observaciones in situ, las mediciones satelitales y los modelos han evaluado los aerosoles atmosféricos bajo diferentes enfoques y contribuido para comprender su rol en la contaminación atmosférica local y regional y el cambio climático, pero quedan aún importantes vacíos de conocimiento, a completar con nuevos estudios.

Presentamos en este trabajo resultados parciales de un proyecto internacional de investigación (ARCAL RLA7023, financiado por OIEA), que incluyó campañas de monitoreo de aerosoles atmosféricos en 13 ciudades de Latinoamérica y el Caribe (LAC) entre abril de 2019 y marzo de 2020. Para el presente trabajo se discutirán los resultados del sitio de monitoreo correspondiente al AMBA, Argentina.

El objetivo general es caracterizar de manera integrada y sistemática las propiedades químicas, microfísicas y dinámicas del sistema de aerosoles atmosféricos (diámetro 2.5  $\mu\text{m}$ ) de la ciudad de Buenos Aires y la identificación de sus posibles orígenes.

Se determinó la composición química del material particulado 2.5 a través de una diversidad de técnicas analíticas tales como cromatografía iónica, ICP-MS y analizador de OC-EC como método termo óptico. Previamente se realizaron procedimientos necesarios para la cuantificación, como el tratamiento de filtros de cuarzo, uso del muestreador de alto volumen, así también como la validación de métodos analíticos.

Se acoplaron los valores de concentraciones químicas con datos meteorológicos de estaciones de superficie, productos de teledetección satelital, información del espectrómetro de la red AERONET (CEILAP-BA) y retro trayectorias obtenidas mediante la aplicación del modelo HYSPLIT. Con esta información se aprovechan las ventajas estadísticas de componentes principales, análisis de clusters, análisis de factores, resolución multivariada de curvas entre otros métodos de análisis de datos multivariados modernos como el modelo de receptores PMF, para describir apropiadamente el sistema. Los resultados expuestos son información muy importante para la gestión de calidad de aire de la ciudad y para estudiar el impacto en el cambio climático global de las emisiones del AMBA, y serán compartidos con las respectivas autoridades locales y nacionales, contemplado en el proyecto ARCAL RLA7023.

<sup>1</sup>Pope, C. A. & Dockery, D. W. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. J. Air Waste Manag. Assoc. **56**, 709–742 (2006).

<sup>2</sup> Grahame, T. J., Klemm, R. & Schlesinger, R. B. Public health and components of particulate matter: The changing assessment of black carbon. J. Air Waste Manag. Assoc. **64**, 620–660 (2014).

<sup>3</sup> Bond, T. C. et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. J. Geophys. Res. Atmospheres **118**, 5380–5552 (2013).

## MATERIALES BIOINSPIRADOS PARA LA CONSERVACION Y RESTAURACION DE MONUMENTOS PETREOS

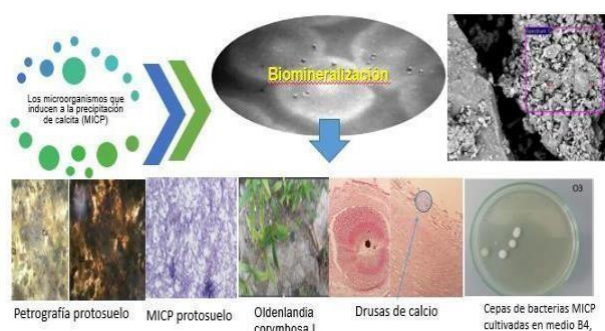
**Aida Liliana Barbosa L., Henri Balzan, Miller Fernández**

<sup>a</sup> \*Universidad de Cartagena, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales- Programa de Química, Campus de Zaragocilla, Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos Materiales (LICATUC.)

Cartagena- Bolívar-Colombia

\* e-mail: abarbosal@unicartagena.edu.co

La piedra caliza de arrecife es uno de los materiales porosos más importantes en los edificios militares coloniales, los cuales están en Latinoamérica por más de 2 siglos<sup>1</sup>. El cambio climático y fenómenos extremos dificultan su mantenimiento, con pérdida parcial de los materiales, frecuentemente la restauración se hace cambiando las piezas visibles en deterioro<sup>2</sup>. Sin embargo, las microfisuras son imperceptibles, difíciles de detectar y reparar representando una amenaza para su durabilidad y conservación. La bio restauración propone la utilización de bacterias precipitadoras de calcita como mecanismo de conservación de monumentos históricos a base de carbonatos, específicamente las bacterias del género *Bacillus*, por su capacidad de formar biopelículas de precipitado de calcita<sup>3</sup>. En este proyecto se aislaron microorganismos que conviven en las paredes de los monumentos y se relacionaron con las especies de plantas nativas, que crecen en el protosuelo de los muros, caracterizando estos por SEM FT-IR, Raman y petrografía. Estudios de petrografía y sem mostraron que los protosuelos permiten el crecimiento de algunas especies vegetales, porque están enriquecidos en hierro, silicio, níquel lo que permite una abundancia relativa alta. Los cortes de la raíz visualizan consorcios bacterianos en relaciones simbióticas unos con los otros y drusas de calcio. Esto fue indicio de la presencia de las bacterias formadoras de calcio (MIC), cultivadas en agar B4 para su identificación. Siendo posible que estas puedan actuar como sellante natural de las microfisuras. Poniendo de manifiesto que la presencia de ciertas especies vegetales, no debe erradicarse totalmente. Al igual que la remediación basada en bacterias, podría constituirse en una solución prometedora para reparar caliza coralina atacada por condiciones de intemperismo en climas tropicales.



<sup>1</sup> Barbosa López\* AL, Guzmán Bohórquez, A, Calderón Batista, Y, Tatis Roy D., Respuestas 25, S1 (2020) 618

<sup>2</sup> Saba, M., Quiñones-Bolaños, E.E., Barbosa López, A.L\*, 180 (2018) 156–166.

<sup>3</sup> Ferral-Pérez, H. y Galicia-García, M. Journal of Applied Research and Technology, 18, (2020) 245-258

## Análisis comparativo para la recuperación de polifenoles en matrices de pasas mediante disolventes naturales eutécticos profundos (NADES) y polares asistida con ultrasonido

Luciano Barón<sup>a</sup>, Rodrigo Espíndola<sup>b</sup>, Gabriela Feresin<sup>a</sup>, Lorena Luna<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Biotecnología, Facultad de Ingeniería, UNSJ, San Juan, Argentina, J5400

<sup>b</sup> Agencia de Extensión Rural Lujan de Cuyo, EEA-INTA Mendoza, Argentina, M5500

\* e-mail: lorenaluna@unsj-cuim.edu.ar

La calidad de alimentos y el cuidado del medio ambiente son temas instalados en la sociedad. Para mantener un estado saludable, es importante conocer las características funcionales de los alimentos. El contenido de metabolitos secundarios saludables con propiedades antioxidantes (preventivo de patologías cardiovasculares, cáncer, obesidad y síndrome metabólico), están presentes en algunos productos regionales como las uvas, que pueden modificarse hasta obtener pasas durante el proceso productivo. Recuperar los bioactivos para asignar propiedades saludables a alimentos regionales es interesante. Habitualmente se extraen con solventes que contaminan, NADES ofrece ventajas, como biodegradabilidad, estabilización de solutos, baja toxicidad, volatilidad y costo como también el uso de mezclas de etanol:agua (EtOH:H<sub>2</sub>O). El objetivo fue realizar el análisis comparativo para la recuperación de polifenoles, medir actividad antioxidante en matrices de pasas, variedad *Superior seedless*, mediante NADES y EtOH:H<sub>2</sub>O asistida con ultrasonido. Las uvas fueron secadas por diferentes tratamientos: sobre plástico, ripio o en estructuras en altura. Las extracciones se hicieron con NADES (ácido láctico:glucosa; 5:1; agua 20%), y EtOH:H<sub>2</sub>O (1:1), sometidos a ultrasonido 45min, a 25°C. El contenido total de compuestos fenólicos (CFT) y de flavonoides (CF) se determinó según Luna et al.<sup>1</sup>. Los resultados se expresaron como mg de equivalentes de ácido gálico por g de pasas (mg EAG/g pasas) y mg de equivalentes de quercetina por g de pasas (mg EQ/g pasas), respectivamente. Para la actividad antioxidante (AA), se realizó *Actividad atrapadora del radical DPPH* y *poder reductor (FRAP)*<sup>1</sup>.

Los resultados mostraron que la recuperación de polifenoles fue más efectiva para el sistema de extracción NADES que el EtOH:H<sub>2</sub>O, los valores fueron de 11322,75 mg extracto/g pasas y 426,90 mg extracto/g pasas, respectivamente. Mientras que en las pasas obtenidas por secado sobre plástico el contenido de CFT fueron significativamente mayores y se correlaciono con la AA, comparado con las pasas secadas sobre ripio y en estructuras en altura. Similares resultados se presentaron con el CF. Estas diferencias pueden atribuirse al proceso de secado aplicado, puesto que las temperaturas varían entre ellos, favorece la oxidación de los compuestos bioactivos. Adicionalmente, el secado sobre estructuras necesita, tiempos más prolongados, que impediría lograr la estabilidad, ya que presentan mayor contenido de humedad que los otros tratamientos. Se concluye que la extracción utilizando NADES permite recuperar los polifenoles en matrices de pasas, como alternativa ecoamigable para este tipo de análisis, que agregan valor al producto regional.

<sup>1</sup> Luna et al., 2013. Journal of Food Composition and Analysis 31 (2013) 120–128 Agradecimientos: Beca CICITCA - UNSJ. AGROEXPORT S.A.

## Estudio de la dinámica del proceso fermentativo de kéfir de agua mediante métodos enzimáticos y detección por imágenes digitales

**Santiago Bernardini\***, Nicolás A. Nario, Sebastián A. Costa, Claudia E. Domini, Marcos Grünhut

Departamento de Química-Inquisur (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000  
\* e-mail: saantiberna2001@gmail.com

**Introducción.** El kéfir de agua es una bebida fermentada obtenida por el agregado de nódulos de kéfir (inóculo) a una mezcla de agua y azúcar<sup>1</sup>. La fermentación puede ser monitoreada a partir de la cuantificación de diversas especies cuya concentración varía durante el proceso. Para ello, suelen emplearse técnicas cromatográficas, las cuales son costosas, poco amigables con el medio ambiente y no permiten obtener información en tiempo real. La cuantificación colorimétrica de diferentes analitos basada en teléfonos inteligentes es una alternativa prometedora ya que resulta accesible, fácil de usar y amigable con el ecosistema<sup>2</sup>. Este trabajo propone evaluar la dinámica de fermentación de kéfir de agua mediante una secuencia de reacciones enzimáticas para la determinación de glucosa (GA), glicerol (GL) y lactato (LT) mediante análisis por imágenes digitales. **Métodos.** Las muestras de kéfir de agua se obtuvieron por agregado de 4,5 g de azúcar mascabo, 10 g de nódulos y 100 mL de agua mineralizada. El proceso fue llevado a cabo en un sistema de 4 microfermentadores lab-made desarrollado con electrónica Arduino e impresión 3D. Se realizaron fermentaciones a distintas temperaturas (23, 27, 31 y 35 °C) y condiciones de agitación (0 y 40 rpm). El monitoreo se realizó tomando 0,60 mL de muestra cada 2 h y durante 36 h. La determinación de GA se basó en la reacción secuencial de la misma con glucosa oxidasa y peroxidasa dando lugar a un complejo de color rojo. La determinación de GL se basó en la reacción secuencial de glicerol kinasa, glicerol fosfato oxidasa y peroxidasa promoviendo la formación de igual cromógeno. La determinación de LT se basó en la reacción secuencial de este con lactato oxidasa y peroxidasa para formar un cromógeno color violeta. La cuantificación se realizó utilizando imágenes digitales adquiridas con un teléfono celular inteligente (Moto G5Splus). El mismo se acopló a un dispositivo portátil impreso en 3D con ácido poliláctico (PLA), retroiluminación LED y un microplato de 24 sitios de reacción de 300 µL cada uno. Las condiciones de captura en modo manual fueron: enfoque macro, balance de blancos soleado (5875 K), velocidad de obturación 1/45 s, ISO 100 y exposición 0. Se utilizó el software libre ImageJ para analizar las imágenes en formato JPEG y obtener la información de los canales del espacio de color RGB. Se empleó una región de interés (ROI) cuadrada de 900 pixels ubicada en el centro de cada sitio de reacción. Por último, se seleccionó como respuesta analítica la división de los canales verde y rojo (G/R) y se graficó ésta en función de la concentración de los distintos analitos.

**Resultados.** El sistema permitió monitorear satisfactoriamente el proceso fermentativo bajo diferentes condiciones de temperatura, tiempo y velocidad de agitación. El análisis por imágenes digitales permitió cuantificar GA ( $R^2=0,9942$ ; LOD=1,29 mg L<sup>-1</sup>; RL=6,7-26,7 mg L<sup>-1</sup>), GL ( $R^2=0,9931$ ; LOD=3,47 mg L<sup>-1</sup>; RL=6,7-106,7 mg L<sup>-1</sup>) y LT ( $R^2=0,9930$ ; LOD=0,56 mg L<sup>-1</sup>; RL=1,0-14,3 mg L<sup>-1</sup>) con óptimos parámetros analíticos. Así pudieron construirse curvas representando el consumo de GA y la producción de GL y LT a lo largo del tiempo (36 h) y bajo las condiciones descriptas.

**Conclusión.** La metodología propuesta presenta un bajo consumo de muestra y reactivos. La utilización de enzimas proporciona una alta selectividad para el estudio de las especies de interés en una muestra compleja como el kéfir de agua. La utilización de impresión 3D y electrónica Arduino combinada con el análisis de imágenes digitales permitió que el monitoreo del proceso fermentativo pueda llevarse a cabo de manera amigable con el medio ambiente.

<sup>1</sup> Laureys D, Aerts M, Vandamme P, De Vuyst L, Food Microbiology 73 (2018) 351.

<sup>2</sup> Nario NA, Vidal E, Grünhut M, Domini CE, Talanta 261 (2023) 124625.

## Empleo de la incertidumbre objetivo en la determinación de uranio en el proceso de conversión a UO<sub>2</sub> en Dioxitek S.A. Proyecto NPU

**Bresina, Fernanda<sup>a</sup>, Spahn, Gabriel<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Dioxitek S.A/GEMP-CNEA, Córdoba, Córdoba, Argentina, X5001FJF

<sup>b</sup>CEPROCOR, Sta María de Punilla, Córdoba, Argentina, X5164

\* e-mail: fbresina@dioxitek.com.ar

El laboratorio analítico tiene, como principal función, garantizar la confiabilidad del resultado <sup>1</sup> emitido. Esta responsabilidad se mantiene para un laboratorio analítico ubicado dentro de una instalación del ciclo de combustible nuclear (CCN).

En particular, en el ámbito nuclear, la jerarquización de la medición o incertidumbre se utiliza para tomar decisiones sobre posibles desvíos de material nuclear para fines no pacíficos. Por lo tanto, se han establecido Valores Objetivo Internacionales<sup>2</sup> (ITV) para todos los ensayos normalizados destructivos o no destructivos utilizados en el control del material nuclear bajo salvaguarda, como el uranio y el plutonio. Estos ITV son incertidumbres expresadas como errores aleatorios y sistemáticos en dichos ensayos. La incertidumbre objetivo<sup>3</sup> (Uobj) se establece previamente para, luego, verificar que la calidad de la medición cuantificada con la incertidumbre de la medición es adecuada para su uso previsto. La incertidumbre de medición está intrínsecamente asociada a la medida del mensurando de interés y debe ser menor que Uobj.

En esta primera etapa del proyecto de Modernización de la Metodología Analítica de la Nueva Planta de Uranio (NPU) se utilizaron las Uobjs para las mediciones de uranio. La cuantificación de uranio es una medida analítica crítica ya que se emplea para tomar decisiones en todo el proceso productivo. Los valores de las Uobj para las determinaciones de uranio en las etapas de disolución, purificación, evaporación, precipitación y conversión dependerán de los intervalos de cumplimiento definidos (ICD) para las diferentes matrices (muestras D1, P1 a P5, E1, Pr1, C1 a C3).

Con las Uobj obtenidas para diferentes muestras a ser analizadas para la determinación de uranio se pueden establecer las incertidumbres máximas permisibles en el plan de validación de la metodología analítica y, así, evaluar el cumplimiento de las características de desempeño. Asimismo, se podrán establecer los límites de cuantificación objetivo y el error medio permisible para mediciones de rutina de materiales de referencia certificados.

**Tabla 1:** Incertidumbre objetivo para determinación de U (uranio)

		U <sub>obj</sub> (gU/L)		
Etapa Proceso de Purificación y Conversión	Nombre muestra	ICD <sup>1</sup> min	ICD <sub>op</sub>	ICD <sub>máx</sub>
Disolución	D1	6,25	7,50	
	P1	2,50	7,50	2,50
Purificación	P2		0,09	0,04
	P3	0,61	3,75	
	P4		0,63	0,61
	P5		5,00	
Evaporación	E1	3,31	1,10	1,84
Precipitación	Pr1		0,10	
Conversión	C1		0,01	
	C2		0,01	
	C3		0,13	

<sup>1</sup>ICD = Intervalo de Cumplimiento Definido

<sup>1</sup> Eurolab Espana. P.P. Morillas y colaboradores. Guia Eurachem: La adecuacion al uso de los metodos analiticos – Una Guia de laboratorio para la validacion de metodos y temas relacionados (1a ed. 2016). Disponible en [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)

<sup>2</sup> <https://nucleus.iaea.org/sites/connect/ITVpublic/SitePages/Home.aspx>.

<sup>3</sup> R. Bettencourt da Silva, A. Williams (Eds), Eurachem/CITAC Guide: Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement, (1st ed. 2015). Disponible en [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)

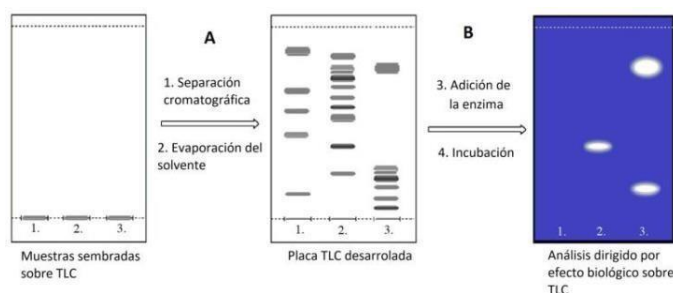
## Bioautografía en TLC de la casa: identificación de inhibidores y diferenciación de captadores de radicales

**Ignacio Cabezudo, Ricardo L.E. Furlán\***

Farmacognosia, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas UNR, Rosario, Sta. Fe, Arg., S2002

\*e-mail: rfurlan@fbioyf.unr.edu.ar

Los ensayos denominados bioautográficos facilitan el descubrimiento de moléculas bioactivas componentes de mezclas complejas. En dichos ensayos, se combinan la separación cromatográfica de las mezclas en un sistema cromatográfico abierto como es la cromatografía en capa delgada (CCD), con el posterior revelado biológico sobre



la misma placa, permitiendo detectar a los bioactivos dentro de las mezclas (Figura).<sup>1</sup>

El pardeamiento es un problema para la conservación de vegetales frescos y procesados. El mismo es causado por enzimas tales como polifenol oxidasa (PPO), peroxidasa (POD) y lacasa.<sup>2</sup> Por lo tanto, sus inhibidores son potenciales agentes antipardeamiento. Si

bien existen ensayos sobre CCD para detectar inhibidores de PPO y POD, no se contaba hasta aquí con un ensayo para lacasa. Esta enzima cataliza la conversión oxidativa de fenoles a quinonas, y está ampliamente distribuida plantas superiores. En el ensayo colorimétrico tradicional de inhibición de lacasa, la reacción se hace en buffer acuoso, por ende la solubilidad de compuestos es limitada. Además, dicho ensayo no tiene control para detectar captadores de radicales, por lo que puede conducir a errores de identificación de inhibidores.<sup>3</sup>

En nuestro ensayo, la enzima depositada sobre la placa reacciona con ABTS (2,2'- azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid), incoloro, produciendo el radical azul ABTS\*. Los inhibidores de lacasa impiden la formación ABTS\* y por lo tanto se pueden detectar sobre la placa como manchas incoloras sobre el fondo azul. Los captadores de radical ABTS\*, que también producen decoloración de la placa, se pueden discriminar de los compuestos que inhiben la enzima empleando un ensayo control en el que el radical es generado químicamente (en lugar de enzimáticamente). De esta manera se pudo diferenciar un verdadero inhibidor de lacasa (azida de sodio) de un antioxidante captador del radical (ácido gálico). Además, se exploraron diferentes opciones para cubrir la placa con lacasa y ABTS utilizando enzima en suspensión acuosa o inmovilizada en gel de agar, ambos formatos compatibles con placas de CCD de fase normal. Para placas de fase reversa, se empleó enzima inmovilizada en un gel de poloxámero.<sup>4</sup> El límite de detección de la azida sódica fue cuantificado mediante la visualización de la CCD y su escaneado a 700 nm.

<sup>1</sup>Cabezudo I, Salazar MO, Ramallo IA, Furlan RL, Food Chemistry, (2022) 132937.

<sup>2</sup>Giménez P, Anguela S, Just-Borras A, Pons-Mercadé P, Vignault A, Canals JM, Teissedre PL, Zamora F, LWT, 154 (2022) 112871.

<sup>3</sup>Johannes C, Majcherczyk A, Journal of Biotechnology 78 (2000) 193–199.

<sup>4</sup>García P, Ramallo IA, Furlan RLE, Phytochemical analysis 28 (2017) 101–105.

Agradecimientos: CONICET. PIP- 11220200102423CO, FONCYT. PICT- 2019-02232 y PICT-2021-I-A- 01034 y ASaCTEi. PEICID-2022-181.

## Metabolómica dirigida: glucosinolatos (GLS) en microgreens de especies de la familia *Brassicaceae*

**Allogia, Florencia<sup>a</sup>, Ramirez, Daniela<sup>a,b</sup> A.; Bafumo, Roberto<sup>a</sup>, Moreno, Diego<sup>c</sup> y Camargo, Alejandra B.<sup>a,b</sup> \***

<sup>a</sup> Grupo de Cromatografía para Agroalimentos, IBAM CCT Mendoza, Argentina, 5507 b Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina

<sup>c</sup> Laboratorio de Fitoquímica, Departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, CEBAS-CSIC, Espinardo, 30100, Murcia, España

\*e-mail: acamargo@fca.uncu.edu.

Los microgreens son plantas jóvenes, denominadas super alimentos, debido a que contienen una alta concentración de fitoquímicos, incluyendo vitaminas y minerales. Además, tienen sabores intensos y colores vibrantes, lo que los hace populares en la gastronomía y la decoración de platos en restaurantes gourmet. Para el presente trabajo se eligieron especies de la familia *Brassicaceae*, debido a que presenta fitoquímicos denominados glucosinolatos (GLS). Los cuales, cuando se rompe el tejido vegetal, mediante una reacción enzimática, dan origen a diferentes compuestos isotiocianatos (ITCs). Éstos últimos son de gran interés porque existe gran evidencia con relación a sus propiedades anticancerígenas, antiinflamatorias y protectoras en general de enfermedades crónicas prevalentes. De aquí el interés de identificar y cuantificar estos compuestos bioactivos en cada una de las especies bajo estudio. En nuestro grupo se produjeron los microgreens en condiciones hidropónicas a partir de semillas agroecológicas. Se trabajó con 14 especies: berro, brócoli, pack choi, repollo blanco, repollo colorado, tatsoi, mizuna colorada, mizuna verde, mostaza, mostaza colorada, rabanito, nabo, coliflor, rúcula. Luego de 10-15 días, fueron cosechados y conservados mediante liofilización. La extracción de los GLS, se realizó<sup>1</sup> con metanol 70% (V/V) y ultrasonido 10´ 70°C, centrifugación. Los sobrenadantes fueron filtrados a través de membrana de nylon, 0,45 µUS. Para la identificación de los GLS en cada una de las especies se trabajó mediante metabolómica dirigida empleando un HPLC-DAD-ESI- MS<sup>n</sup>. Los GLS resueltos fueron identificados conforme a su fragmentos MS<sup>2</sup> [M-H]<sup>-</sup>, columna Luna C18 (150 mmx 1.0 mm, 3µm), Phenomenex. Fase móvil A: agua:formico (99:1 v/v) y B: acetonitrilo. Flujo de 20 µl/min. Gradiente lineal con 1% de solvente B, hasta 17% entre los 15 y 17min, a los 22 min 25 %, a los 30 min 35% y a los 35 min 50%, el cual fue mantenido hasta los 45 min. El DAD a 227 nm. El espectrómetro de trampa de iones equipado con una interfaz de ionización por electrospray (ESI): condiciones de ionización a 350 °C y 4 kV. La masa de barrido completo cubrió el rango de m/z 50 a 600. Los datos se adquirieron en el modo de ionización negativa. EM<sup>n</sup> se llevó a cabo en el modo automático en el ion de fragmento más abundante<sup>2</sup>. El patrón de fragmentación MS/MS de glucosinolatos es sobre el grupo central de isotiocianato, con ruptura de las cadenas de alquilo, glucosa y sulfato que dan como resultado iones principales para sulfato de hidrógeno m/z 97, lones menores basados en la escisión de la tioglucosa y la transferencia del grupo sulfato 195, 241, 259, 275 y 291 están presentes en la mayoría de los espectros de glucosinolatos. Con esta información fue posible obtener el perfilado fitoquímico de todas las especies de microgreens bajo estudio, empleando herramientas de metabolómica dirigida.

## Estabilidad de soluciones de melatonina en Solventes Eutécticos Profundos Naturales (NADES) bajo diferentes condiciones de almacenamiento

**Brenda V. Canizo<sup>a\*</sup>; M. Florencia Jofré<sup>a</sup>; Sabrina B. Mammana<sup>a</sup>; Ricardo Elia Dazat<sup>a,b</sup>;  
M. Fernanda Silva<sup>a</sup>; Federico J. V. Gomez<sup>a</sup>.**

<sup>a</sup>Grupo de Química Analítica Verde (GQAV),

<sup>b</sup>Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM-CONICET), Chacras de Coria (5505), Mendoza, Argentina.

<sup>c</sup>Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN), Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza (5500), Argentina.

\*e-mail: brenda.canizo@gmail.com

La melatonina (MT) es una hormona natural producida por la glándula pineal y generada como un metabolito secundario en las plantas. Esta molécula es bien conocida como un fármaco que contiene un amplio uso clínico en el alivio de los trastornos del sueño y la regulación del ritmo circadiano, pero además presenta diversas otras funciones, como potentes propiedades antioxidantes, antiinflamatorias y anticancerígenas, mejora en el sistema inmunológico, entre otras<sup>1,2</sup>. Como muchos de los compuestos farmacéuticos, MT es una molécula inestable, principalmente sensible a la luz y a las altas temperaturas<sup>3</sup>, es por ello que el objetivo de este trabajo fue evaluar por primera vez la estabilidad de MT en soluciones preparadas a partir de Solventes Eutécticos Profundos Naturales (NADES) durante un tiempo de almacenamiento bajo diferentes condiciones de luz y temperatura, dado los antecedentes reportados en la literatura del aumento de la estabilidad de diversos compuestos en los sistemas eutécticos<sup>4</sup>. Para ello, se prepararon y caracterizaron fisicoquímicamente 4 tipos de NADES conformados por ácido láctico, glucosa y agua en una relación molar de 5:1:8 (LGH), cloruro de colina, glicerol y agua 1:1:2,5 (ChClGlyH), timol y mentol 1:1 (TM) y timol y ácido láctico 1:2 (TL). Soluciones de 10 µg mL<sup>-1</sup> de MT en los diferentes solventes eutécticos y en los solventes tradicionales metanol y agua se almacenaron a diferentes temperaturas -18°C, 4°C y 40°C y se expusieron a luz UV y blanca. Finalmente, las muestras se analizaron por HPLC en diferentes tiempos de almacenamiento y exposición. Los resultados obtenidos permitieron dilucidar que el efecto de la temperatura y luz en la estabilidad de la hormona difiere según los solventes, resultando que algunos NADES fueron mejores para la estabilidad que los solventes tradicionales. En condiciones de almacenamiento de -18°C y 4°C, las soluciones de MT en NADES hidrofílicos, LGH y ChClGlyH, mostraron mejor estabilidad en el tiempo, mientras que con respecto a la luz, se observó que dicho factor afecta significativamente a la molécula, principalmente la luz UV. Estos hallazgos resaltan el potencial de los NADES por su papel protector en la estabilidad de la hormona MT.

<sup>1</sup>.Pranil T, Moongngarm A, Loypimai P. Influence of pH, temperature, and light on the stability of melatonin in aqueous solutions and fruit juices. *Heliyon*. 2020;6(3):e03648.

<sup>2</sup>.Moussaoui EN, Hassane A El, Bendriss A. Melatonin stability at different storage conditions and during the ultrasound-assisted extraction (UAE). *Int J Curr Res*. 2015;7(5):15526-15530.

<sup>3</sup>.De Luca M, Tauler R, Ioele G, Ragno G. Study of photodegradation kinetics of melatonin by multivariate curve resolution (MCR) with estimation of feasible band boundaries. *Drug Test Anal*. 2013;5(2):96-102.

<sup>4</sup>.Dai Y, Rozema E, Verpoorte R, Choi YH. Application of natural deep eutectic solvents to the extraction of anthocyanins from *Catharanthus roseus* with high extractability and stability replacing conventional organic solvents. 2016;1434:50-56.



## Sistemas eutécticos naturales sólidos como nuevos sorbentes para la extracción y determinación de resveratrol en vino

**Brenda V. Canizo\***, Sabrina B. Mammana, Ricardo Elia Dazat, M. Fernanda Silva, Federico J. Gomez.

Grupo de Química Analítica Verde (GQAV), Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM-CONICET), Chacrasde Coria (5505), Mendoza, Argentina.  
\*e-mail: [brenda.canizo@gmail.com](mailto:brenda.canizo@gmail.com)

El vino es una bebida ampliamente consumida en todo el mundo y Argentina es uno de los principales productores de esta bebida a nivel mundial. En las últimas décadas una marcada tendencia hacia un estilo de vida saludable ha impulsado a los consumidores a poner mayor atención en que los productos que consumen puedan tener efectos positivos en su salud. En este sentido, el mercado del vino no se ha visto exento y una gran variedad de estudios se han llevado a cabo en búsqueda de compuestos biológicamente activos. Entre estos compuestos, el resveratrol es uno de los compuestos más prometedores debido a su bioactividad y el vino es su principal fuente en la dieta. Este compuesto ha atraído la atención debido a sus múltiples beneficios para la salud, particularmente debido a que presenta propiedades antioxidantes, cardioprotectoras, anticancerosas, antiinflamatorias, antienvjecimiento y antimicrobianas, entre otras<sup>1,2</sup>. Actualmente, existe una gran variedad de métodos analíticos para extraer y determinar compuestos fenólicos como el resveratrol en muestras de vino, la mayoría de los cuales incluyen el pretratamiento de la muestra para la eliminación de la matriz y el aumento de la selectividad y la sensibilidad. Entre estos procedimientos se destaca la extracción en fase sólida (SPE), la cual generalmente utiliza materiales sorbentes que presentan desventajas tales como, toxicidad, falta de biodegradabilidad, en algunos casos corrosividad y difícil manipulación de sus desechos que comprometen el medio ambiente. Por lo tanto, en este trabajo se propuso una alternativa denominada Sistemas Eutécticos Naturales Sólidos (SENS) como sorbentes ecológicos para ser utilizados en la técnica de SPE para la extracción de resveratrol en vino. Estos sorbentes se considerarían como una alternativa análoga de características sólidas a los Solventes Eutécticos Profundos Naturales (NADES), formados también por compuestos de origen natural que forman enlaces puente de hidrógeno entre sus componentes.

La metodología consistió en la preparación y caracterización fisicoquímica de 6 tipos de SENS compuestos por alcohol cetílico, timol, ácido cítrico, ácido acético, ácido láctico, mentol y xilitol y la evaluación de las variables para extraer el resveratrol del vino: relación de sorbente-volumen de vino, tipo de sorbente y tipo y volumen de NADES para elución. Los extractos se analizaron mediante HPLC-UV. La técnica se validó mediante el poder de adsorción/desorción del adsorbente y las cifras de mérito analítico. Finalmente, se evaluó el verdor mediante las métricas AGREE<sup>3</sup> y AGREEprep<sup>4</sup>. Los resultados mostraron que el reemplazo de los sorbentes tradicionales por los basados en sistemas eutécticos naturales sólidos en la técnica SPE, resultó ser una alternativa más verde para el desarrollo de una metodología selectiva para la determinación de resveratrol en vino, sin comprometer la performance analítica.

<sup>1</sup> Li C-P, Tan S, Ye H, Cao J, Zhao H. A novel fluorescence assay for resveratrol determination in red wine based on competitive host-guest recognition. *Food Chem.* 2019;283(January):191-198.

<sup>2</sup> Fernández-Mar MI, Mateos R, García-Parrilla MC, Puertas B, Cantos-Villar E. Bioactive compounds in wine:

<sup>3</sup> Resveratrol, hydroxytyrosol and melatonin: A review. *Food Chem.* 2012;130(4):797-813.

<sup>4</sup> Pena-Pereira F, Wojnowski W, Tobiszewski M. AGREE—Analytical GREENness Metric Approach and Software. *Anal Chem.* 2020;92(14):10076-10082.

<sup>5</sup> Pena-Pereira F, Tobiszewski M, Wojnowski W, Psillakis E. A Tutorial on AGREEprep an Analytical Greenness Metric for Sample Preparation. *Adv Sample Prep.* 2022;3(May):100025.

## Optimización de lixiviación de Litio mediante soluciones ácidas.

### **Caroprese 1<sup>a</sup>\*, Bazán 2<sup>a</sup>, Villafañe 3<sup>a</sup>, Maratta 4<sup>a</sup>**

Instituto de Investigaciones Mineras, Facultad de Ingeniería, UNSJ, Ciudad de San Juan, Argentina, CPA

\* e-mail: eucaroprese@yahoo.com.ar

El cambio de matriz energética que se ha dado en nuestra sociedad, implica la necesidad de extracción a muy corto plazo y en cantidades importantes de elementos como el cobre y el litio <sup>(1)</sup>. Ya se comenzaron proyectos en el norte de nuestro país, principalmente en el denominado triángulo del litio, que incluso ya están en etapa de extracción, con una producción de toneladas diarias muy alta, aunque también se están estudiando otras regiones de similares características.

En particular en nuestra provincia se está desarrollando la prospección de dos yacimientos de litio con potencial interesante.

El desarrollo de dichas prospecciones implica un importante muestreo y el consiguiente estudio de las condiciones para que se maximice la extracción de Litio en función de las características mineralógicas de la mena a tratar.

En el presente trabajo se realizó un diseño experimental de 50 muestras tomadas de una zona en etapa de exploración ubicada en el norte de nuestra provincia llamada Los Sapitos. Las mismas fueron secadas, cuarteadas y homogeneizadas. Se realizó una conminución de las muestras hasta llegar a p80 200 # .

Se les realizaron caracterizaciones químicas mediante ICP – OES, contenido de sulfatos, carbonatos, cloruros y análisis secuenciales.

También se realizaron caracterizaciones mineralógicas, mediante microscopía electrónica con EDS y Difracción de rayos x.

<sup>(2)</sup>Se realizaron dos diseños experimentales. El primero para lixiviación acuosa, donde se analizaron las influencias de las siguientes variables: temperatura, presencia de iones Ca, K, Na, B.

El segundo diseño experimental se realizó para la lixiviación ácida, donde adicionalmente a las mencionadas variables, se analizaron las siguientes: tipo de ácido, concentración del ácido, mezclas de ácidos, relaciones entre ácidos.

Se calculó mediante software las variables para las condiciones óptimas. Se comprobó empíricamente los valores teóricos.

Los mejores resultados se obtuvieron para la lixiviación ácida con rendimientos superiores al 93 %.

<sup>1</sup>Kloster, M., Castello, A., Porta, F., Baruj, G. e I. Zweig (2014). Industrialización del litio y agregado de valor local: informe tecno-productivo. Argentina: ciecti-mcyt.

<sup>2</sup>. Catalano, L. (1964). Boro- Berilio- Litio. Buenos Aires: Ministerio de Economía de la Nación, Secretaría de Industria y Minería, Subsecretaría de Minería.

## Síntesis de un nuevo nanomaterial ternario NTC-TiO<sub>2</sub>-DTZ y su potencial uso como adsorbente.

**Carrizo, B.<sup>a\*</sup>, Vega, M.<sup>a</sup>, Wuilloud, R.<sup>b</sup>, Escudero, L.<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias Básicas, FFHA, Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador San Martín 1109- oeste, San Juan, Argentina.

<sup>b</sup> Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas, UNCUYO-CONICET, Mendoza (5500), Argentina.

<sup>c</sup> Laboratorio de Biotecnología Ambiental (BioTA), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, Mendoza (5500), Argentina.

\* e-mail: bcarrizo@ffha.unsj.edu.ar

La preconcentración de elementos traza tiene un rol fundamental en la Química Analítica, particularmente en el análisis de matrices complejas donde suelen presentarse bajas concentraciones de los analitos. Las técnicas de extracción en fase sólida (SPE) han alcanzado una atención especial debido a su eficiencia en la concentración de elementos traza para su posterior determinación.<sup>1</sup> Estas técnicas involucran el uso de nanomateriales sorbentes que presentan grandes áreas de superficie específica, y cuyas propiedades superficiales pueden modificarse para mejorar la selectividad sobre los analitos de interés.<sup>2</sup>

Los nanotubos de carbono (NTC) presentan características excepcionales que permiten emplearlos como adsorbentes en técnicas de preconcentración<sup>3</sup>. Adicionalmente, pueden servir como soporte para preparar nuevos nanomateriales híbridos. Así, pueden adherirse nanopartículas de óxidos o moléculas orgánicas complejantes, aumentando el número de sitios activos para la adsorción y mejorando la afinidad por el analito. En el presente trabajo, se sintetizó un nuevo nanomaterial complejante basado en NTC oxidados, modificados superficialmente con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y ditizona (DTZ) como molécula ligante. Posteriormente, se evaluó su capacidad de retención para Pb<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup>. Para preparar el nanomaterial ternario NTC-TiO<sub>2</sub>-DTZ, se dispersaron 2 mg de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB+) y 50 mg de NTC-TiO<sub>2</sub> previamente sintetizado según Maratta et al. (2018) en 10 mL de una solución 0,4 g.L<sup>-1</sup> de DTZ. Se recuperó la fase sólida por centrifugación a 4000 rpm y posterior secado a 60°C por 12 horas. Para evaluar la capacidad de retención del nanomaterial adsorbente, se fabricaron microcolumnas rellenas con 30 mg de NTC-TiO<sub>2</sub>-DTZ, las cuales fueron acondicionadas según la literatura. Posteriormente, se puso en contacto el nanomaterial ternario con soluciones estándar de Pb<sup>2+</sup> 10 mg.L<sup>-1</sup> y Cd<sup>2+</sup>

20 µg.L<sup>-1</sup> a un caudal de 0,5 mL.min<sup>-1</sup>. Se observó una retención superior al 90% para Pb<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup>, mostrando que el nanomaterial NTC-TiO<sub>2</sub>-DTZ presenta una eficiencia de retención alta hacia ambos analitos, por lo que demuestra potencial para ser empleado en métodos que involucren la extracción en fase sólida para los elementos traza analizados.

<sup>1</sup>Khan, W. A., Arain, M. B., & Soyak, M. (2020). Nanomaterials-based solid phase extraction and solid phase microextraction for heavy metals food toxicity. *Food and Chemical Toxicology*, 145, 111704.

<sup>2</sup>Azzouz, A., Kailasa, S. K., Lee, S. S., Rascón, A. J., Ballesteros, E., Zhang, M., & Kim, K. H. (2018). Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 108, 347-369.

<sup>3</sup>Maratta, A., Carrizo, B., Bazán, V. L., Villafañe, G., Martínez, L. D., & Pacheco, P. (2018). Antimony speciation analysis by hydride trapping on hybrid nanoparticles packed in a needle trap device with electro-thermal atomic absorption spectrometry determination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(12), 2195-2202.

## Determinación de nitroxilo (HNO), generado por reacción sólido/gas, por método de espectroscopía de masa.

**Carrone, Guillermo Alejandro<sup>a,b\*</sup>, Doctorovich, Fabio<sup>b</sup>, Marceca, Ernesto<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> IIIA, San Martín, Buenos Aires, Argentina, CPA b DQIAFQ-FCEN-UBA, CABA, CP:1428  
e-mail: carroneguillermo@gmail.com

El nitroxilo (HNO), es un compuesto que presenta una alta reactividad (debido a su dimerización para producir N<sub>2</sub>O), y por lo tanto una baja estabilidad<sup>1</sup>. Si bien en las últimas décadas se ha realizado un gran avance en la investigación de la función del HNO en diversos procesos biológicos, aún sigue en discusión la relevancia del nitroxilo en estos procesos. La más interesante y potencialmente relevante, es la propuesta que sugiere que el HNO podría ser producido por la Oxidación Nítrica Sintasa (NOS) en condiciones de escasez del cofactor BH<sub>4</sub>.<sup>2</sup> Para lograr dicha producción *in situ*, debido a su alta inestabilidad, se utilizan dadores de HNO<sup>1</sup> como por ejemplo, la descomposición de la Sal de Angeli (Na<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) u otros compuestos como los ácidos de Piloty, los cuales sufren una ruptura heterolítica dependiente del pH del medio.<sup>3</sup> Debido a su inestabilidad, también se dificulta la detección directa de HNO, habiendo métodos basados en técnicas de emisión o absorción de luz,<sup>4</sup> o electroquímicos,<sup>4</sup> todos ellos empleados en muestras en fase líquida. Esto imposibilita su aplicación en sistemas en estado gaseoso o sólido, teniendo que utilizar métodos basados en detectar el HNO de forma indirecta (por ejemplo, el N<sub>2</sub>O generado). En este trabajo se presenta el primer método que permite detectar HNO de forma directa como también los subproductos de la reacción, para distintos sistemas de generación de HNO en fase sólido/gas (no líquidos), el cual está basado en la técnica de espectroscopía de masa.

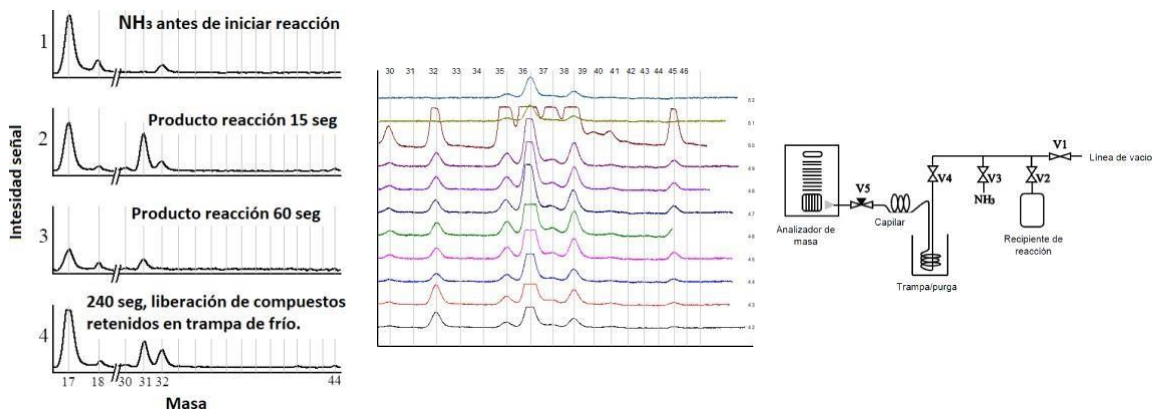


Figura: Espectros MS obtenidos para la generación de HNO: ácido de Piloty (s) + amoníaco (g) (izquierda). Sal de Angeli (s) + HCl (g) (centro). Esquema del equipo de medición (derecha)

<sup>1</sup> F. Doctorovich, D. Bikiel, J. Pellegrino, S. A. Suarez, A. Larsen, M. A. Marti, Coord. Chem. Rev. 2011, 2764–2784. carate SM, Paradiso Langhoff L, Camiña JM, Savio M, Talanta, 195 (2019) 573. (Arial 9)

<sup>2</sup> S. Stoll, Y. NejatyJahromy, J. J. Woodward, A. Ozarowski, M. A. Marletta, R. D. Britt. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 11812–23.

<sup>3</sup> J. F. Dumond, S. B. King. Antiox. Redox Sign. . 2011, 14, 1637-1648.

<sup>4</sup> Doctorovich, F., Farmer, P. J., & Marti, M. A. (Eds.). (2016). *The chemistry and biology of nitroxyl (HNO)*. Elsevier.

Agradecimientos: Juan Pellegrino, Sebastián Suarez, Agustina Mazzeo.

## Desarrollo de polímeros sol-gel molecularmente impresos para la extracción y detección selectiva de naproxeno

**Federico Nicolás Castañeda\***, Maria Emilia Pacheco, Mario Roberto Reta

Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos. Facultad de Ciencias Exactas,  
UNLP, CIC-PBA 47 y 115 (B1900AJL), La Plata, Bs. As., Argentina

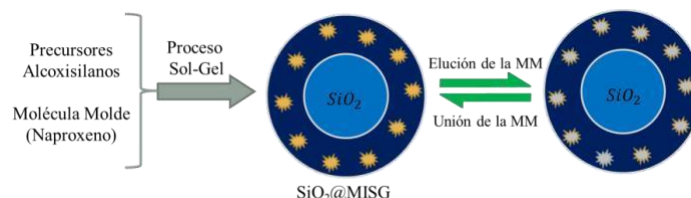
\* e-mail: federicocastaneda@quimica.unlp.edu.ar

Entre las drogas antiinflamatorias no esteroideas (NSAIDs, o AINEs en español), el *naproxeno* (NAP) es una de las más utilizadas, tanto en humanos como en animales. Debido a su persistencia en el ambiente y a sus efectos adversos sobre la biota acuática, se lo categoriza como contaminante emergente<sup>1</sup> por lo que es de gran importancia el desarrollo de métodos analíticos para la cuantificación de este compuesto.

La impresión molecular es una técnica mediante la cual se generan matrices poliméricas que exhiben sitios de reconocimiento selectivos para una molécula dada, denominada "molécula molde". En particular, los *polímeros sol-gel molecularmente impresos* (MISG) son redes sólidas porosas tridimensionales sintetizadas mediante reacciones de hidrólisis y condensación de precursores alcoximetálicos<sup>2</sup> en presencia de la molécula molde. La tecnología sol-gel acoplada a la de impresión molecular ofrece una alternativa a los sistemas de bioreconocimiento, al crear receptores químicos sintéticos (biomiméticos) que son fácilmente sintetizados, poseen gran estabilidad y selectividad, además de ser de bajo costo<sup>3</sup>.

El presente trabajo plantea el desarrollo de MISG para la determinación cuantitativa de NAP en muestras de aguas superficiales en zonas urbanas. Se optimizaron distintos parámetros de la síntesis de MISG, como lo son el orden de agregado de los reactivos, la concentración de la molécula molde y la utilización de distintos precursores funcionales. Las síntesis se llevaron a cabo manteniendo la proporción de entrecruzante constante (*tetraetoxisilano*, TEOS) mientras que se varió la proporción de los precursores funcionales (*3-aminopropil trietoxisilano*, APTES; *fenil trimetoxisilano*, PTMOS), obteniendo diez polímeros molecularmente impresos compuestos por (i) TEOS/APTES, (ii) TEOS/PTMOS y (iii) TEOS/APTES/PTMOS, junto con sus análogos no impresos. Se estudió la capacidad de adsorción de los MISG sintetizados a partir de ensayos de contacto con NAP en medio acuoso (vórtex, 2 hs) y analizando el sobrenadante por HPLC-FLD. En esta primera etapa, los polímeros compuestos por TEOS/PTMOS fueron descartados ya que no resultaron retentivos. Se evaluó el factor de impresión (IF) de los MISG (i) y (iii) a cuatro valores de pH (5, 7, 9 y 12), calculado a partir de la relación entre el contenido de NAP en el sobrenadante, luego del contacto con los MISG impresos y no impresos. A partir de estos resultados, se seleccionaron los polímeros con mayor poder de extracción y se caracterizaron morfológicamente mediante microscopía electrónica; se evaluó la capacidad de carga y selectividad de los MISG hacia el NAP frente a otros NSAIDs.

Los resultados preliminares mostraron que los MISG sintetizados presentan una potencial aplicación para la determinación cuantitativa y selectiva de NAP y su utilización como fases adsorbentes en metodologías de extracción dispersiva en fase sólida ( $\mu$ SPE).



<sup>1</sup> Rastogi A., Tiwari M. K., Ghangrekar M. M., A review on environmental occurrence, toxicity and microbial degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs), J. Environ. Manag, 300, 1-20, 2021.

<sup>2</sup> Schubert, U., Chemistry and fundamentals of the sol-gel process. The Sol-Gel Handbook, 1, 1-28, 2015.

<sup>3</sup> BelBruno, J. J. Molecularly imprinted polymers. Chemical reviews, 119(1), 94-119, 2018.

## Estudio multianalítico de Arte Concreto: Hacia una metodología de autenticación de obras de arte.

**Florencia Castellá<sup>a</sup>, Alan Phenix<sup>b</sup>, Mariel Reynoso<sup>c</sup>, Joy Mazurek<sup>b</sup>, Pino Monkes<sup>d</sup>,  
Tom Learner<sup>b</sup>, Jorge Fernández Niello<sup>c</sup>, Marcos Tascon<sup>a,e,\*</sup>, Fernando Marte<sup>a,\*</sup>.**

<sup>a</sup>Centro de Estudios sobre Patrimonios y Ambiente (CEPyA), Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, Argentina, B1650.

<sup>b</sup>Getty Conservation Institute, Los Angeles, California, USA, CA 90049.

<sup>c</sup>Museo de Arte moderno de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, C1147 AAO.

<sup>d</sup>Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA-CONICET), Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, Argentina, B1650.

<sup>e</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), San Martín, Buenos Aires, Argentina, B1650.

\*e-mail: mtascon@unsam.edu.ar; fmarte@unsam.edu.ar

La pintura en su composición básica consta de un aglutinante que mantiene la cohesión entre las partículas coloreadas, los pigmentos. La incorporación de aditivos tiene por finalidad conseguir la estabilidad de pigmentos, susceptibles al cambio de coloración ante agentes como la luz y el calor, y ajustar las características de la pintura, tales como las propiedades reológicas o los tiempos de secado. En particular, hacia mediados de siglo XX la pintura fue objeto de modificaciones tecnológicas en pos de satisfacer los requisitos de los usuarios al mismo tiempo que enfrentó la necesidad de suplir aquellas materias primas faltantes debido a los conflictos bélicos. Como resultado, estos materiales están integrados por una gran diversidad de compuestos con la consecuente dificultad en su caracterización. En este contexto de evolución de la industria de la pintura, el movimiento artístico rioplatense, denominado Arte Concreto, se desarrollaba a lo largo de las décadas del '40 y '50 indicando en su materialidad la convivencia de una vasta multiplicidad de materiales. A su vez, en la década del '90 estas obras tomaron relevancia en el mercado lo que dio lugar a la circulación de ejemplares cuya factura no corresponde a las décadas de vanguardia o bien, de falsificaciones. De allí radica la importancia de correlacionar los formulados con una fecha precisa que permita establecer una línea cronológica del surgimiento de los avances tecnológicos. El objetivo de este trabajo se centra entonces en la caracterización material de pinturas de obras de arte pertenecientes a este período identificando diversos marcadores cronológicos que contribuyan al estudio de autenticación. Con este fin se estudiaron dos obras del artista Raúl Lozza: Obra N° 171 y Obra N° 117. Se efectuó la toma de micro-muestras con una superficie de 1 mm<sup>2</sup> y su posterior inclusión en resina para la observación de los cortes estratigráficos. Las secciones transversales fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS) y se llevaron a cabo mapeos para conocer la distribución elemental y de esta manera identificar el contenido de pigmentos estrato por estrato. A su vez, mediante espectroscopía Raman se identificaron pigmentos tanto orgánicos como inorgánicos. Por su parte, la cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) permitió la caracterización del aglutinante y presencia de aditivos y pigmentos orgánicos. Finalmente, los compuestos caracterizados fueron vinculados con la fecha de inicio de producción, patente o comienzo de comercialización en pos de contribuir al estudio de autenticación. Como resultado, el aglutinante fue caracterizado como resina alquídica mientras que en tanto pigmentos se pudieron distinguir los basados en ácido fosfotúngstico, el blanco de titanio, el PR3 y el PV23 que aportaron información cronológica valiosa a partir de la cual se pudo evaluar la fecha asignada para las obras.

Con todo, se evidencia la importancia de un abordaje multianalítico para la caracterización material exhaustiva. Asimismo, el aporte de la búsqueda de marcadores cronológicos con sustento químico robustece el estudio de autenticación y permitió, para este estudio en particular, la distinción entre obras de arte ejecutadas en los '40 y '50 de aquellas cuya factura fue a finales del siglo XX.

## Desarrollo de un método para la determinación de glifosato y AMPA en agua y sedimentos por SPE-LC-MS

**Federico Cherny<sup>a,b\*</sup>, Roberto Candal<sup>b,c</sup>, Fernando Marte<sup>a</sup>, Marcos Tascon<sup>a,c</sup>**

<sup>a</sup> Centro de Estudios sobre Patrimonios y Ambiente, CEPyA, Escuela de Hábitat y Sostenibilidad –Escuela de Arte y Patrimonio, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), San Martín, Buenos Aires, Argentina, 1650.

<sup>b</sup> Escuela de Hábitat y Sostenibilidad, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), San Martín, Buenos Aires, Argentina, 1650.

<sup>c</sup> Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA-CONICET), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), San Martín, Buenos Aires, Argentina, 1650.

\* e-mail: fcherny@estudiantes.unsam.edu.ar

La contaminación ambiental es un problema inherente a todas las sociedades y consta de la introducción de elementos ajenos al ambiente que producen alteraciones negativas. Desde una perspectiva química, estos contaminantes pueden ser de origen antropogénico, y entre ellos los plaguicidas tienen gran preponderancia dado su amplio uso en la producción agrícola local. Entre ellos, el glifosato, es el plaguicida más utilizado en el país, que ha sido categorizado como probablemente cancerígeno por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer. En este sentido, la determinación incluye además cualquier derivado que tenga importancia toxicológica, por lo que surge la necesidad de determinar también a su principal metabolito, el ácido aminometilfosfónico (AMPA). Se sabe que el glifosato y el AMPA son adsorbidos por arcillas minerales y por materia orgánica y es liberado de estos sitios por la competencia con fosfatos inorgánicos. Por lo que su determinación en suelos también sería de gran utilidad. En los últimos años muchas técnicas han sido probadas para el análisis de glifosato y AMPA, incluyendo cromatografía iónica con detección UV, detección por fluorescencia, detección por conductividad, o detección por espectrometría de masa. Sin embargo, estos métodos no son lo suficientemente sensibles para alcanzar el umbral de calidad del agua potable.

En este trabajo se introduce un método para la preconcentración y determinación de Glifosato y AMPA en muestras de agua y sedimento. Las muestras acuosas una vez colectadas fueron filtradas inicialmente con un filtro de 0.7 µm y posteriormente, antes del momento del análisis con un filtro de 0.2 µm. Posteriormente, una alícuota de 20 mL de la muestra fue fortificada con el estándar interno (Glifosato-C<sup>13</sup>) a una concentración final de 50 µg/L. En el caso de sedimentos, 7 gramos de la muestra fueron inicialmente fortificados con estándar interno a una concentración final de 50 µg/kg<sup>1</sup> y luego sometidos a una extracción con 20 mL de buffer fosfato pH 9, seguido por centrifugación. Paso seguido, en ambos casos, se agregó borax 0.1M para regular el pH y FMOC-Cl en ACN como derivatizante. Luego de 3hs la reacción se detiene con agregado de HCl concentrado (~pH=2). La muestra se pasó a través de un cartucho SPE-PAK C18 de 3 cc previamente acondicionado y para luego ser eluidos con 1mL de NH<sub>4</sub>OH (2%) en MetOH/H<sub>2</sub>O 50:50 (v/v).

El método cromatográfico desarrollado (16 min) utilizó una columna C18 Hypersil Gold (3 µm x 2,1 mm x 50 mm, Thermo Sci.) a un flujo de 150 µL/min. Se utilizaron como fases móviles A= Agua 5mM AcNH<sub>4</sub> y C = Acetonitrilo siguiendo el siguiente gradiente. De 10 a 80% de C en 8 minutos y después mantiene 4 min a 80%, luego la proporción de C decrece en un minuto a 10% y se mantiene constante por dos minutos para restablecer las condiciones iniciales. El volumen óptimo de inyección fue 5µL. Para la detección por espectrometría de masa se utilizó la ionización por electrospray en modo positivo aplicando un potencial de +4kV en la entrada. Detección modo Full Scan en un rango de masas entre 200 y 500 m/z. Para el análisis de los compuestos se extrajeron las m/z Glifosato-FMOC: 392, AMPA-FMOC: 333 y Glifosato-C<sup>13</sup>-FMOC: 393. Para la cuantificación el área del estándar interno fue corregida por la distribución isotópica del glifosato. Las cifras de mérito del método incluyen LODs y LOQs de 5 y 3 µg/L para Glifosato y AMPA, respectivamente. Repetitividad y reproducibilidad por debajo de 10 y 15% para ambos compuestos en todos los casos. El método fue aplicado de forma exitosa a muestras acuosas del Río Reconquista y sedimentos y muestras acuosas del Río Areco.

## Desarrollo de una estrategia analítica para la detección y cuantificación de partículas plásticas biodegradables empleando una sonda fluorescente

**J. Chinellato<sup>a,b</sup>, M.A. Molina Torres<sup>a,c</sup>, F. Mattea<sup>a,b</sup>, N.L. Pacioni<sup>a,c</sup>, M.R. Romero<sup>\*a,b</sup>**

<sup>a</sup> Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Orgánica, Córdoba, Argentina, X5000HUA

<sup>b</sup> Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos y Química Aplicada (IPQA), CONICET-Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, X5000HUA

<sup>c</sup> Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET- Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, X5000HUA

\* e-mail: marceloricardoromero@gmail.com

El uso masivo de plásticos derivados del petróleo, su distribución y acumulación en el ambiente, así como la presencia de sus fragmentos en los ecosistemas marinos es conocido en la actualidad como contaminación blanca.<sup>1</sup> El poli(ácido láctico) (PLA) es uno de los polímeros sintéticos con más potencial para el reemplazo de los plásticos convencionales, debido a sus buenas propiedades mecánicas, biodegradabilidad, biocompatibilidad y capacidad de ser reciclado. Estas características han promovido la demanda del PLA en diversas industrias como la agrícola, automotriz, textil, envasado de alimentos, y las ciencias médicas.<sup>2</sup> Debido a la amplia aplicabilidad del PLA, se prevé una tendencia creciente en los residuos de este material liberados al medio ambiente. Por lo tanto, es de esperar cierta contribución del mismo a la formación de microplásticos (MPL) y nanoplasticos (NPL).

Si bien el PLA es conocido por su biodegradabilidad, este proceso de degradación requiere de condiciones específicas que no siempre están presentes en el ambiente.<sup>1,2</sup> Estudios recientes en organismos acuáticos han permitido observar los efectos potenciales de polímeros biodegradables como el PLA, por ejemplo, efectos adversos sobre el crecimiento de la comunidad bentónica.<sup>1</sup> Aunque es muy pronto para catalogar a estos residuos como amenaza; es necesario contar con estrategias analíticas que permitan detectar los MPL y NPL de PLA en diferentes organismos y ecosistemas y establecer relaciones concentración-efecto.

Considerando esta problemática, el presente trabajo tiene por objetivo desarrollar un método para la cuantificación de nanopartículas de PLA (N-PLA) como modelo de bioplástico utilizando la desactivación de la fluorescencia (F) de rodamina-6G (R6G). Las N-PLA se obtuvieron por el método de nanoprecipitación, a partir de oligómeros de PLA ( $M_w = 4247$ ,  $DS = 338$  g/mol) sintetizados previamente. Las N-PLA obtenidas se caracterizaron por dispersión dinámica de luz y microscopía electrónica de barrido, evidenciándose la formación de nanopartículas esféricas con un radio hidrodinámico medio de 60 nm y un índice de polidispersidad de 0,4. A partir de la curva de  $F_0/F$  para R6G (0,4  $\mu$ M) en buffer fosfato pH 6,94 (10 mM) versus la concentración de N-PLA se determinó un límite de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) de 54,8 pM y 166,0 pM, respectivamente. En conclusión, se desarrolló una estrategia analítica basada en la desactivación de la fluorescencia de R6G para la detección y cuantificación de N-PLA de forma rápida y simple, siendo una vía prometedora para el análisis de partículas plásticas biodegradables.

<sup>1</sup> Shen M, Song, B, Zeng G, Zhang Y, Huang W, Wen X, Tang W. Are biodegradable plastics a promising solution to solve the global plastic pollution? Environmental Pollution, 2020.

<sup>2</sup> Ainali NM, Kalaronis D, Evgenidou E, Kyzas GZ, Bobori DC, Kaloyianni M, Yang X, Bikiaris DN, La, bropoulou, DA. Do poly(lactic acid) microplastics instigate a threat? A perception for their dynamic towards environmental pollution and toxicity, Science of the Total Environment, 2022



## Síntesis y caracterización de polímeros de coordinación de lantánidos: potencial aplicación a la determinación de contaminantes ambientales mediante metodologías fotoluminiscentes.

**Cingolani, B. M.<sup>\*</sup>; Pacheco, M. E.; Gagliardi, L. G.**

Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA-CIC), UNLP, Bs. As, Argentina  
<sup>\*</sup>e-mail: bmcingolani@quimica.unlp.edu.ar

Los polímeros de coordinación organometálicos son estructuras formadas por clusters o iones metálicos unidos entre sí mediante ligandos orgánicos, los cuales han adquirido gran relevancia en el área de los nanomateriales debido a su gran versatilidad en diseño y funcionalidad. Los polímeros de coordinación de lantánidos, como subconjunto de dichos materiales, han atraído especial atención en el campo de los sensores fotoluminiscentes dadas sus características intrínsecas: elevado rendimiento cuántico, tiempos de vida de fotoluminiscencia largos, grandes corrimientos de Stokes y bandas de emisión estrechas<sup>1,2</sup>.

En el presente trabajo, se llevó a cabo la síntesis del polímero de coordinación TbBTC a partir de ácido bencen-1,3,5-tricarboxílico (H<sub>3</sub>BTC) y nitrato de terbio hexahidratado en medio agua/etanol. Se obtuvieron nanoestructuras alargadas (*nanobelts*) que exhiben una emisión fotoluminiscente característica del terbio, con tiempos de vida del orden de los mili-microsegundos. Por otra parte, se incluyó al TbBTC en matrices poliméricas sol-gel funcionalizadas con distintos grupos, utilizando tetraetoxisilano (TEOS) como entrecruzante y dos precursores funcionales (3-aminopropil trietoxisilano, APTES; 3-mercaptopropil trimetoxisilano, MPTS), obteniéndose un material híbrido fotoluminiscente. Los materiales desarrollados se caracterizaron morfológicamente por microscopía electrónica de barrido (SEM); se estudiaron sus propiedades ópticas, en suspensión y en estado sólido, y cómo éstas se ven afectadas por la presencia de ciertos analitos de interés a partir de ensayos de contacto en solución acuosa.

A fin de aplicar el sensor desarrollado a la determinación de contaminantes de interés en la provincia de Buenos Aires se estudió el cambio de las propiedades fotoluminiscentes de los polímeros de coordinación de lantánidos en presencia de arsénico en medio acuoso. Los resultados preliminares evidencian el potencial uso de estos materiales como sensores ópticos para la detección y cuantificación de analitos de interés medioambiental.

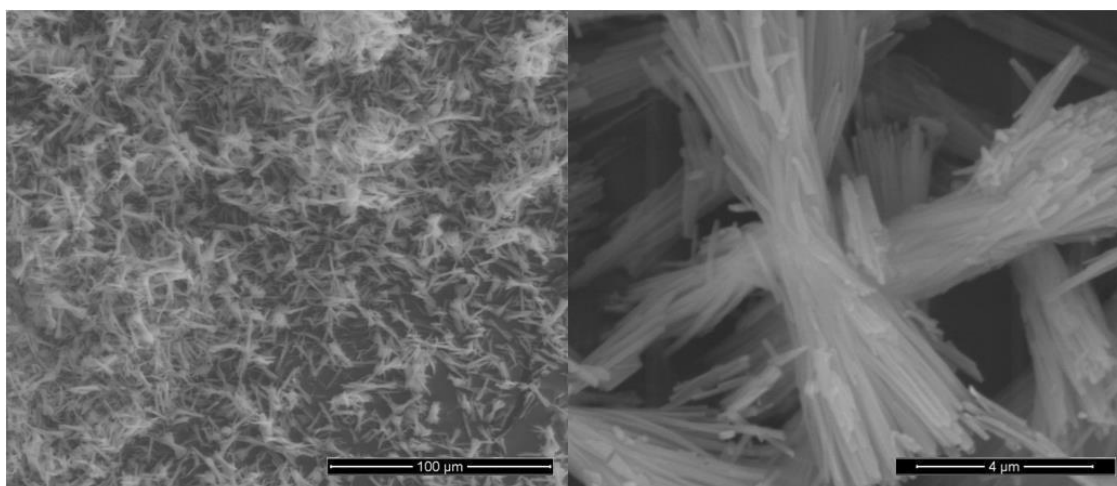


Figura 1: Imágenes de TbBTC por microscopía electrónica de barrido

<sup>1</sup>Yang W, Feng J, Zhang H, J. Mater. Chem. 22 (2012) 6819.

<sup>2</sup>Jia P, Gao L, Zheng Y, Zheng X, Wang C, Yang C, Li Y, Zhao Y, ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 33546-33556.

## Diseño de metodologías para el análisis no invasivo del patrimonio cultural. Experiencia de transferencia tecnológica al complejo museográfico Enrique Udaondo.

**Milagros Córdoba<sup>a,b,\*</sup>, Anahí Herrera Cano<sup>c</sup>, Clara Tomasini<sup>d</sup>, Lucila Iglesias<sup>b</sup>, Melina Bernasconi<sup>b</sup>, Ana Laura García<sup>a</sup>, Marta Maier<sup>e</sup>, Viviana Mallol<sup>b,f</sup>, Gabriela Siracusano<sup>d</sup>, Eugenia Tomasini<sup>d,\*</sup>.**

<sup>a</sup>Centro de Investigación en Arte, Materia y Cultura. IIAC. Universidad Nacional de Tres de Febrero. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, 1104.

<sup>b</sup>Instituto Nacional de Tecnología Industrial, San Martín, Buenos Aires, Argentina, 1650.

<sup>c</sup>INMIBO-CONICET. Grupo de Etnobiología. Departamento de Biodiversidad y Biología Experimental. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, 1428.

<sup>d</sup>CONICET. Centro de Investigación en Arte, Materia y Cultura. IIAC. Universidad Nacional de Tres de Febrero. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, 1104.

<sup>e</sup>UMYFOR-CONICET. Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, 1428.

<sup>f</sup>Complejo Museográfico Provincial "Enrique Udaondo". Luján, Buenos Aires, Argentina. B6700.

\* e-mail: mcordova@inti.gov.ar; eugeniatomasini@gmail.com

El Complejo Museográfico Provincial "Enrique Udaondo" de Luján guarda un patrimonio invaluable del período colonial hispanoamericano que requiere ser profundamente investigado mediante métodos y técnicas para su correcta catalogación, exhibición y conservación. Problemas de carácter multidisciplinar como cuestiones histórico-artísticas o estado de conservación han sido respondidos, en los últimos tiempos, mediante el análisis material del patrimonio. Dado que estos objetos son únicos e irremplazables, se exige que los análisis sean no invasivos o involucren micromuestreo. Los equipos portátiles permiten obtener información en forma no invasiva e *in situ* limitando la toma de muestras y a su vez, al obtener los resultados en el momento, se favorece la discusión interdisciplinaria. Si bien gran parte de los museos del mundo cuentan con equipamiento para este tipo de análisis, en nuestro país las instituciones carecen de recursos técnicos para realizar este tipo de estudios. En este trabajo se muestra la información histórico-científica recabada, en una selección de obras del período, a partir de los análisis realizados con técnicas de imagen (con luz UV, IR y Visible para imagen general de alta calidad y luz rasante) y con técnicas analíticas (espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (FRX)) de manera *in situ* y no invasiva. También se aplicaron técnicas de imagen permitiendo observar diferencias en tonalidades de colores cuando se trabaja en Luz Visible de alta resolución, trazos con la luz rasante y algunas características químicas de materiales como aglutinantes, repintes, limpiezas, etc. mediante luz UV e IR. Al mismo tiempo se diseñó, adquirió y dispuso el equipamiento portátil necesario para la aplicación de las técnicas no invasivas, especialmente las de imagen analítica portátil para ser usadas en el museo. Para esto, se tuvo en cuenta que los insumos que permitan obtener imágenes UV, visibles e IR puedan ser transportables, que puedan armarse en el museo de manera sencilla, que sean de calidad y al mismo tiempo accesibles. A partir de los diseños de metodologías, incluidos en manuales, listas de verificación para el trabajo de campo, los protocolos de armado, funcionamiento y procesamiento de equipos para su aplicación en museos y otras instituciones, se confeccionó un Procedimiento Operativo Estándar (POE) para cada técnica usada. Este trabajo contribuye a la catalogación y archivo del museo y la forma de trabajo, horizontal e interdisciplinaria y permite que los resultados sean compartidos para continuar los trabajos de catalogación y conservación y con el armado de un espacio de análisis no invasivo propio. Este proyecto ha sido incorporado recientemente al Banco Nacional de Proyectos de Desarrollo Tecnológico y Social del Ministerio de Ciencia y Tecnología de la Nación (PDTs) en el área Otras Ciencias Naturales y Exactas.

## Cuantificación de impurezas presentes en compuestos de uranio mediante ICP-OES

**Cusel Daniela Belén<sup>\*a</sup>, Molina Julián Cruz<sup>a</sup>, Goldfinger Jessica Andrea<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica (Centro Atómico Constituyentes), Villa Maipú, Buenos Aires, Argentina, 1650 Gerencia Ciclo del Combustible Nuclear, Departamento Procesos de Conversión.

<sup>b</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica (Centro Atómico Constituyentes), Villa Maipú, Buenos Aires, Argentina, 1650 Gerencia Ciclo del Combustible Nuclear, Departamento Combustibles MOX.

\* e-mail: danielacusel@cnea.gov.ar

El contenido de impurezas es uno de los principales requerimientos establecidos en las especificaciones técnicas de los compuestos de uranio utilizados para la fabricación de combustibles nucleares.

La metodología aplicada consiste en la separación cromatográfica de los elementos considerados como impurezas, en el orden de trazas ( $\mu\text{g/g}$ ), y la posterior determinación por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES). La separación previa al análisis tiene por objetivo minimizar problemas de interferencias con líneas de emisión asociados al efecto matriz.

El presente trabajo se enfoca en el control del proceso de separación cromatográfica<sup>1</sup> y de las mediciones posteriores que se realizan de forma rutinaria en polvos de uranio ( $U_3O_8$ ,  $UO_2$ ,  $UAl_2$ ,  $U_3Si_2$ ) y soluciones de nitrato de uranio. Debido al paso separativo que incluye este análisis, los porcentajes de recuperación de los elementos influyen en el resultado final obtenido. Por lo cual, es de interés conocer esos porcentajes y que los mismos se mantengan dentro de márgenes aceptables.

Para corroborar la eficacia de los métodos utilizados en el laboratorio, se llevó a cabo el análisis de un material de referencia de  $U_3O_8$  con contenido de impurezas certificadas. Se realizó la separación de las impurezas presentes en el polvo por cromatografía de partición de fase reversa<sup>2</sup> (soporte Kel-F y fase estacionaria TBP) utilizando como fase móvil ácido nítrico 5,5 M para la separación de la mayoría de los elementos, siendo necesario disminuir la acidez a 3,5 M para la separación de zirconio. En estas condiciones el uranio queda retenido en la parte superior de la columna y al finalizar el proceso separativo se eluye utilizando agua como fase móvil.

Finalmente, los eluidos obtenidos fueron cuantificados en un equipo ICP-OES de determinación secuencial de elementos y configuración radial de la antorcha, modelo Ultima 2 de la marca Horiba Jobin Yvon. En base a las mediciones realizadas se calculó la concentración de los elementos presentes en el material de referencia. Estas concentraciones se compararon con los valores certificados para calcular los porcentajes de recuperación correspondientes. El estudio llevado a cabo permitió corroborar la eficacia de la separación cromatográfica, con porcentajes de recuperación en el rango admitido por el error de la técnica (entre el 90 y el 110%) y a su vez verificar precisión y exactitud del método de cuantificación.

<sup>1</sup> T. Braun, G. Ghersini. (1975). Extraction Chromatography.

<sup>2</sup> A. G. Hamlin, B. J. Roberts, W. Loughlin, S.G. Walker (1961). Separation of Uranium by Reversed-Phase Partition Chromatography on a Kel-F Column. Analytical Chemistry Vol 33 N°11, 1547-1552.

## ESTUDIO COMPARATIVO DE MUESTRAS DE CANNABIS ANALIZADAS MEDIANTE HPLC EN EL LABORATORIO CANME- INTA

Juan G. Dolab<sup>a,b</sup>, Antonella E. Biazzezzetti<sup>a</sup>, Agustina Ruiz Rubia<sup>a,b</sup>, Ivana L. Gines<sup>c</sup>,  
Vanina Cornejo<sup>c</sup>

<sup>a</sup> CANME San Juan S.E, San Juan, San Juan, Argentina;

<sup>b</sup> Ministerio de Salud Pública San Juan, San Juan, Argentina;

<sup>c</sup> E.E.A INTA San Juan, Pocito, San Juan, Argentina,

\* e-mail: jdolab@canmesanjuan.com.ar.

Palabras claves: Cannabis, Cannabinoides, HPLC.

El cannabis (*Cannabis sativa* L.) es una planta anual perteneciente a la familia Cannabaceae que ha sido utilizada como planta medicinal desde hace miles de años, variando su uso en función de la cultura<sup>1</sup>. Se han identificado más de 200 compuestos propios de la especie llamados cannabinoides, muchos con actividad farmacológica, entre los mayoritarios encontramos  $\Delta$ 9-THC (tetrahidrocannabinol) y CBD (cannabidiol)<sup>2</sup>. En el año 2019 en la provincia de San Juan se crea la empresa estatal Cannabis Medicinal San Juan S.E (CANME) a cargo del desarrollo de los cultivos de *C. sativa* con fines medicinales enmarcada en la ley nacional 27.350<sup>3</sup>. En diciembre de 2022 se inaugura el laboratorio de control de calidad CANME-INTA situado en la EEA INTA San Juan, con el propósito de monitorear y controlar los cultivos existentes en el predio de CANME mediante el análisis de potencia de cannabinoides por HPLC. Además, el laboratorio recibe muestras de cultivadores particulares amparados por la misma ley (inscritos en REPROCANN). Este trabajo pretende dar a conocer las estadísticas que hasta el momento se desprenden de los análisis realizados y la metodología desarrollada. Se analizaron 122 muestras de inflorescencias, extractos y soluciones orales (aceites) con fines terapéuticos. Se utilizó un cromatógrafo líquido de alta resolución marca SHIMADZU serie 20AT, equipado con una columna C18 modificada modelo Raptor ARC marca Restek y detector UV-DAD. Para la calibración del equipo se adquirieron estándares de referencia importados marca Restek USA (THCA;  $\Delta$ 9-THC;  $\Delta$ 8-THC; THCV; CBDA; CBD; CBN; CBG; CBC). Los resultados se

dividen en distintas categorías: procedencia, tipo de muestra, quimiotipo (según la USP<sup>4</sup>: Quimiotipos **Q I**, **Q II** y **Q III**) y rango de concentración. Del total de muestras analizadas, 59 fueron de La Rioja, 39 de San Juan, 11 de Córdoba, 7 de Mendoza y 6 de CABA. Con respecto al tipo de muestra, mayoritariamente fueron recibidas soluciones orales (50), extractos (40) e inflorescencias (27). En cuanto al Quimiotipo (**Q**), 83 muestras correspondieron al **Q III**, 25 al **Q II** y 16 al **Q I**. De las 29 muestras de soluciones orales pertenecientes a usuarios particulares, la concentración de cannabinoides totales, fue en su mayoría de 0-10 mg/ml, y el CBD total fue: 16 muestras de 0-3 mg/ml, 10 muestras entre 3-6 mg/ml y 3 muestras de 6-9 mg/ml.

Se concluye que, el Quimiotipo III es el predominante en las muestras analizadas. Los pacientes que acercaron su preparado artesanal (aceite) reportaron mejorías en su calidad de vida, sin embargo, ninguno de ellos se aproxima a las concentraciones de Convupidiol® (aceite con CBD 100 mg/ml aprobado por ANMAT), y la mayoría de ellos contienen THC, lo que demuestra la falta de evidencia científica relacionada a la aplicación medicinal de la planta de Cannabis y sus derivados.

<sup>1</sup>Leal-Galicia P, Betancourt D, González-González A, Romo-Parra H. Breve historia sobre la marihuana en Occidente. Rev Neurol 2018; 67: 133-40.

<sup>2</sup>Khalsa, J.H., Bunt, G., Blum, K. et al. Review: Cannabinoids as Medicinals. Curr Addict Rep 9, 630–646 (2022). <https://doi.org/10.1007/s40429-022-00438-3>

<sup>3</sup>Investigación médica y científica del uso Medicinal de la Planta de Cannabis y sus derivados. Ley 27350. Buenos Aires: Senado y Cámara de Diputados de la Nación Argentina; 2017. [acceso 2020 septiembre 23]. Disponible en: <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/270000-274999/273801/norma.htm>

<sup>4</sup>Nandakumara D. "Cannabis Inflorescence for Medical Purposes: USP Considerations for Quality Attributes". J. Nat. Prod. 2020, 83, 4, 1334–1351. Publication Date: April 13, 2020

## Elaboración de un dispositivo de registro múltiple de temperatura para la caracterización de una estufa de laboratorio

**C. Salinas Domján<sup>a\*</sup>, M. Valente<sup>a,b</sup>, M. Romero<sup>d,e</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Física E. Gaviola de Córdoba, CONICET-UNC, Córdoba, Córdoba, Argentina, X5000HUA

<sup>b</sup> Centro de excelencia en Física e Ingeniería en Salud & Departamento de Ciencias Físicas, Universidad de la Frontera, Temuco, Chile, 4811230

<sup>c</sup> Facultad de Ciencias Químicas, UNC, Córdoba, Córdoba, Argentina, X5000HUA

<sup>d</sup> Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos y Química Aplicada, Córdoba, Argentina, X5016GCA

\* e-mail: carolina.salinas@mi.unc.edu.ar

Actualmente, cada vez mayor cantidad de proyectos requieren un conocimiento preciso y control de las condiciones térmicas al interior del sistema de estudio y de su evolución temporal. Particularmente relevante en equipamientos como estufas de laboratorio que resultan imprescindibles en diversas áreas de la química y microbiología ya que permiten y facilitan la ejecución de trabajos experimentales en ambientes controlados conduciendo a experimentos reproducibles.

El presente trabajo reporta sobre una metodología de armado y calibración de un dispositivo (“datalogger”) que posee múltiples sensores de temperatura LM35<sup>1</sup>, los cuales permiten el registro térmico en diferentes posiciones dentro del sistema de estudio. Se emplea una placa de microcontrolador multipropósito ARDUINO UNO<sup>2</sup> y su código de programación correspondiente<sup>3</sup>, evaluando tres posibles configuraciones. Posteriormente, se realiza el proceso de calibración mediante su comparación con termómetros de laboratorio que contienen mercurio calibrados. Se obtienen excelentes acuerdos entre el dispositivo propuesto y los de referencia, logrando, especialmente para uno de los circuitos propuestos, resultados prácticamente de correlación perfecta. El dispositivo, una vez calibrado, es puesto en práctica para el estudio y la caracterización del comportamiento térmico interno de una estufa de laboratorio, empleada para el cultivo de agentes microbiológicos.

Los resultados obtenidos con el datalogger calibrado permiten determinar las variaciones de temperatura en función de la posición y del tiempo en el interior de la estufa, sectorizando como zona óptima de cultivo un cubo de 30 × 30 × 30 cm<sup>3</sup> concéntrico al centro de la estufa. El dispositivo propuesto representa una potencial herramienta de trabajo con capacidad de aplicación en sistemas de laboratorio, cuyo uso puede extenderse a otros ambientes de investigación que requieran un control de variables relacionadas con el cambio de temperatura, incluso desde diferentes ubicaciones dentro de un mismo sistema, con un rango de respuesta comprobado de 20 a 45 °C. La estufa calibrada será utilizada como herramienta para controlar el crecimiento bacterias en dispositivos analíticos novedosos denominados dosímetros biológicos antes y luego de la irradiación con diferentes dosis de rayos X.

<sup>1</sup>TGS (2017). LM35 datasheet - tiger electronic co. Precision centigrade temperature sensors, from Alldatasheet.

<sup>2</sup>Evans, B. W. (2007). Arduino Notebook: A Beginner's Reference from Ardumanía.

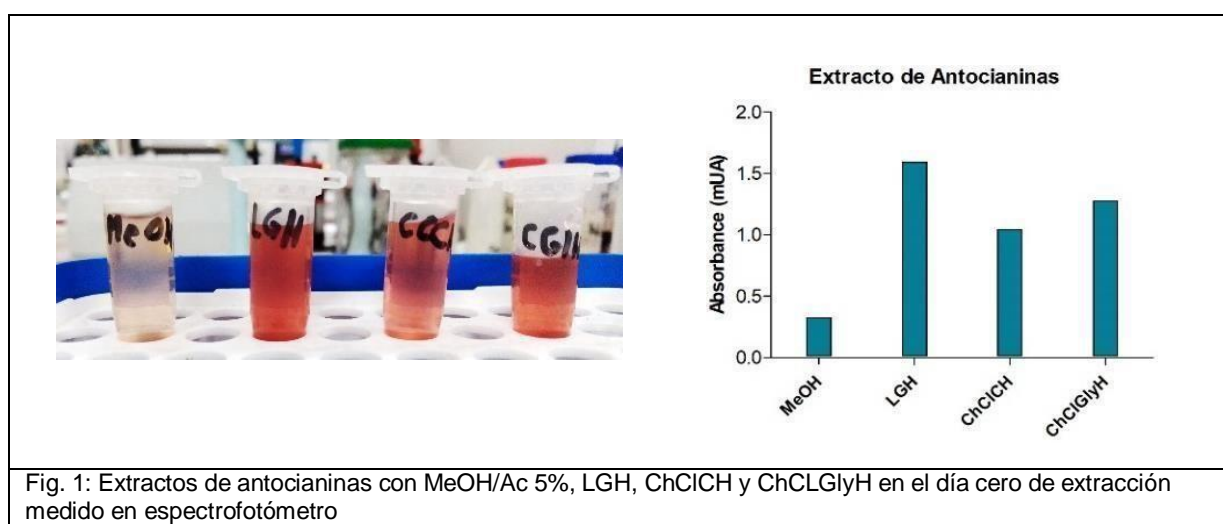
<sup>3</sup>WEB ARDUINO. <https://www.arduino.cc/>. 2023

## Extracción y estabilidad de pigmentos naturales de pellets de orujo de uva utilizando Sistemas Eutécticos Naturales

**Ricardo Elia Dazat\***, Magdalena Espino, María F. Silva, Federico J.V. Gómez,  
María de los Ángeles Fernández

Grupo de Química Analítica Verde, Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (GQAV-IBAM-CONICET)  
Chacras de Coria (5505), Mendoza, Argentina  
\*eliadazatricardo@gmail.com

Las industrias vínicas producen grandes cantidades de residuos y subproductos, entre los que se encuentran el orujo, constituido principalmente por pieles y semillas, que contienen valiosos compuestos bioactivos. Entre ellos, se destacan las antocianinas que pueden ser extraídas para ser utilizadas como colorantes naturales. Estos pigmentos se degradan fácilmente durante el procesamiento y almacenamiento, dificultando su uso industrial<sup>1</sup>. Los métodos convencionales de extracción utilizan solventes orgánicos, por lo que en este trabajo se propone como alternativa sustentable el empleo de Sistemas Eutécticos Profundos Naturales (NADES). Entre las ventajas que ofrecen estos solventes se destaca su fácil y rápida preparación, bajo costo y toxicidad, así como también mayor biodegradabilidad. Además, considerando la capacidad de los NADES de extraer y estabilizar diferentes compuestos bioactivos se propone estudiar el comportamiento de las antocianinas en estos sistemas. Con este fin se evaluó la eficiencia de extracción de diferentes NADES: LGH (ac. láctico:glucosa:agua), ChClCH (cloruro de colina:ac. cítrico:agua), CGlyH (ac. cítrico:glicerol:agua), ChClGly (cloruro de colina:glicerol) y ChClUH (cloruro de colina:urea:agua) y se compararon con el solvente tradicional (metanol: ácido acético 5%, 70:30 v/v). La técnica de extracción empleada fue ultrasonido a 60°C durante 40 minutos. El contenido de antocianinas totales se determinó por espectrofotometría a 520 nm. Los NADES con mayor eficiencia de extracción en comparación al solvente tradicional fueron: LGH, ChClCH y CGlyH (fig. 1). En estos sistemas se evaluó la estabilidad de las antocianinas totales a temperaturas de 4, 25 y 40 °C durante 14 días. Al analizar los extractos sometidos a diferentes temperaturas, se observó una disminución en la estabilidad al incrementar la temperatura. Sin embargo, la degradación del color fue menor en los sistemas eutécticos, demostrando gran potencial para aplicaciones industriales.



<sup>1</sup>Wrolstad, R. E., Durst, R. W. & Lee, J. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends Food Sci. Technol.* **16**, 423–428 (2005).

## Sensores colorimétricos en papel con pigmentos naturales y Sistemas Eutéticos Naturales Sólidos

**Ricardo Elia Dazat\*, Brenda V. Canizo, Sabrina B. Mammana, María F. Silva,  
Federico J.V. Gómez**

Grupo de Química Analítica Verde, Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (GQAV-IBAM-CONICET)  
Chacras de Coria (5505), Mendoza, Argentina  
\*eliadazatricardo@gmail.com

Los alimentos con alto valor nutricional, de calidad y seguros son una necesidad básica para una vida saludable. Con el aumento de la demanda de la población por los productos frescos e inoocuos, es un desafío para la industria alimentaria mantener tales estándares. Existen técnicas efectivas para la detección de la inocuidad alimentaria, pero estas requieren grandes volúmenes de muestras, reactivos, equipos sofisticados y personal capacitado para realizar las pruebas e informar los resultados. Una alternativa son los sensores de papel que han atraído recientemente una gran atención como una herramienta analítica prometedora, ya que son de bajo costo, fácil de realizar y relativamente rápidos.

Los pigmentos naturales como las antocianinas, carotenos, clorofilas y betalaínas, cambian su coloración cuando son expuestos a diferentes condiciones<sup>1</sup>, por lo que se pueden utilizar como sensores para detectar cambios de degradación en productos alimenticios. Una forma de contener estos pigmentos naturales es a través de un soporte que en general suelen ser polímeros<sup>2</sup>. En este trabajo se propone reemplazar los polímeros por Sistemas Eutéticos Naturales Sólidos (SENS). Los SENS se forman por enlaces puentes de hidrógenos entre dos o más compuestos de origen natural que presentan grupos funcionales que aceptan y donan hidrógeno. Estos sistemas tienen la característica de ser sólidos a temperatura ambiente. Por primera vez se los propone como soportes para los pigmentos naturales, para ser utilizados como sensores de pH. Para ello, se combinaron los distintos SENS (basados en alcohol cetílico, timol, ácido acético, ácido láctico, dodecanol, mentol y xilitol) con matrices liofilizadas de zanahoria, remolacha, espinaca y piel de tomate. Las mezclas sólidas se llevaron a temperatura (por arriba del punto de fusión de las mezclas) y agitación para obtener los extractos coloreados. Una vez formados los extractos se colocaron en distintos tipos de papel para evidenciar cuál es el mejor soporte para contenerlo.

La combinación de pigmentos naturales y SENS como sensores de pH resultó ser un dispositivo amigable con el medio ambiente, bajo costo y toxicidad, fácil y rápido de elaborar y utilizar, como así también mayor biodegradabilidad, para detectar el deterioro de productos agroalimentarios regionales.

<sup>1</sup>Molina, A. K., Corrêa, R. C. G., Prieto, M. A., Pereira, C. & Barros, L. Bioactive Natural Pigments' Extraction, Isolation, and Stability in Food Applications. *Molecules* **28**, (2023).

<sup>2</sup>Oladzadabbasabadi, N. *et al.* Natural anthocyanins: Sources, extraction, characterization, and suitability for smart packaging. *Food Packag. Shelf Life* **33**, (2022).

## Elementos tóxicos y potencialmente tóxicos en cremas cosméticas para el cuerpo y el rostro

**Mariela Espinosa<sup>a\*</sup>, Agustín Londonio<sup>a</sup>, Patricia Smichowski<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina, 1650 b Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

\* e-mail: mespinosa@cnea.gov.ar

En los productos cosméticos es posible detectar la presencia de metales y metaloides a nivel de trazas, ya sea por contaminación de las materias primas, contaminación durante su fabricación y/o almacenamiento o incluso por adición durante el proceso de elaboración. Su agregado se debe a que compuestos de estos metales cumplen funciones específicas, como estabilizantes de emulsiones, antimicrobianas y humectantes, entre otros.

El objetivo de este trabajo fue determinar el contenido de metales y metaloides en cremas para manos, piernas, faciales y cuerpo, consumidas en el mercado local.

La determinación se realizó por espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en 12 muestras fabricadas en Argentina, Brasil, Chile, México, Francia, Aruba y Estados Unidos.

Para la preparación de las muestras se realizó una digestión ácida asistida por microondas empleando una mezcla de HNO<sub>3</sub> y HF (6:1).

Para evaluar la exactitud del método, se analizó un material de referencia certificado, NIST 1643F (*trace elements in water*), que fue sometido al mismo tratamiento que las muestras e incluido en el procedimiento analítico global. Se halló una buena concordancia entre los valores certificados y los encontrados.

Los límites de detección para los 12 elementos estudiados expresados en ng g<sup>-1</sup> de crema son los siguientes: As, 2,2; Cd, 1,2; Co, 1,4; Cr, 4,1; Cu, 1,7; Mn, 2,7; Mo, 3,4; Ni, 1,4; Pb, 1,2; Sb, 8,4; Sr, 1,3 y V, 1,3.

Las concentraciones halladas se encuentran en los siguientes rangos de concentración: As en 6 de las 12 muestras 8-14 ng g<sup>-1</sup>; no se detectó Cd en ninguna muestra; Co, en dos muestras en un rango de 8-11 ng g<sup>-1</sup>; Cr, en todas las muestras desde 18 hasta 589 ng g<sup>-1</sup>; Cu, en 8 muestras entre 28 y 172 ng g<sup>-1</sup>; Mn en 7 muestras desde 18 a 831 ng g<sup>-1</sup>; Mo, se detectó en 3 muestras y se cuantificó en 5 muestras 27-121 ng g<sup>-1</sup>; Ni en 6 muestras 6-90 ng g<sup>-1</sup>, Pb se detectó en una muestra y se cuantificó en 10 muestras 7-78 ng g<sup>-1</sup>; Sb se detectó en 5 muestras y se cuantificó en 2 muestras 33-34 ng g<sup>-1</sup>; Sr en 10 muestras 59-551 ng g<sup>-1</sup> V se detectó en 3 muestras y se cuantificó en 6 de ellas 15-30 ng g<sup>-1</sup>. Estos resultados son comparables con los obtenidos por Bocca y colaboradores.<sup>1</sup> Se evaluó la recuperación en muestras fortificadas adicionando una solución estándar multielemental. En todos los casos, se obtuvieron factores de recuperación entre el 90% y 110%.

<sup>1</sup>Bocca B., Forte G., Petrucci F., Cristaudo A. Levels of nickel and other potentially allergenic metals in Ni- tested commercial body creams, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2007.



## Estudio de la fotodegradación en línea de catecol empleando nanopartículas de óxido de zinc (NPs-ZnO) como catalizador. Monitoreo enzimático del proceso mediante detección por imágenes digitales

**Cintia J. Fernandez\***, Francisco D. Ávila Orozco, Verónica L. Lassalle, Marcos Grünhut

Departamento de Química-Inquisur (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000

\* e-mail: cintia.fernandez@uns.edu.ar

**Introducción.** El 1,2-dihidroxifenol o catecol (CT) es un contaminante que puede estar presente en aguas residuales generadas en la producción de aceite de oliva<sup>1</sup>. Este compuesto es ampliamente estudiado debido a su difícil degradación en el ambiente y a su toxicidad para los humanos como resultado de la exposición a altas dosis<sup>2</sup>. Una alternativa sustentable a la hora de tratar con este tipo de contaminante es degradarlo empleando catalizadores. La utilización de nuevos materiales a escala nanométrica para la fotodegradación de diversas especies químicas es una estrategia de gran desarrollo en la actualidad. El objetivo del presente trabajo es estudiar la fotodegradación del CT catalizada por NPs-ZnO en un sistema de flujo continuo. La variación de la concentración de CT en el tiempo fue monitoreada utilizando la enzima polifenol oxidasa (PFO) y detectando los productos coloreados mediante análisis de imágenes digitales.

**Metodología:** La fotodegradación se llevó a cabo en un sistema de flujo conformado por un tubo fotorreactor de teflón (0,5 mm d.i, 5 m de longitud) de 1,0 mL, el cual se encuentra enrollado sobre una lámpara UVC de mercurio (Philips) de 15W. El flujo fue propulsado por una bomba peristáltica (Gilson Minupuls3). Se procedió a llenar el fotorreactor con una muestra fortificada con CT (100 mg L<sup>-1</sup>) a la que se le adicionaron las NPs-ZnO (1 mg mL<sup>-1</sup>) y la cual se mantuvo bajo constante agitación. El estudio de fotodegradación se realizó encendiendo la lámpara durante diferentes tiempos (0 a 60 min). Al cabo de los mismos la muestra fotodegradada fue colectada y la concentración de CT sin fotodegradar se determinó mediante una reacción enzimática empleando un extracto de polifenol oxidasa (PFO) obtenida de una fuente natural (*Ipomoea batata*). El color obtenido por las o-quinonas generadas en la reacción fue medido a partir del procesamiento *off-line* de imágenes multiespectrales, usando el software *open-source* ImageJ. Las imágenes fueron obtenidas con la cámara de un smartphone Samsung Galaxy S21 FE y un portaceldas portátil impreso con tecnología 3D (Creality Ender 3) en PMLA y retroiluminado con luz ambiente. Se estudió el proceso a distintas condiciones de pH (3,0 y 8,4) y se comparó la fotodegradación con o sin NPs-ZnO.

**Resultados.** La fotodegradación catalizada con NPs-ZnO permitió una reducción en la concentración de CT mayor al 89% en tan solo 15 min de exposición y en un medio alcalino (pH= 8,4). Por otro lado, el extracto de PFO presentó una óptima actividad enzimática (3428 ± 147) UE mL<sup>-1</sup>. Los parámetros analíticos del método basado en imágenes digitales fueron satisfactorios (curva de calibrado:  $A = (0,0020 \pm 0,0002) [L \text{ mg}^{-1}] + (0,0070 \pm 0,0010)$ ;  $R^2 = 0,9990$ ; LOD = 1,650 mg L<sup>-1</sup>; LOQ = 5,00 mg L<sup>-1</sup>).

**Conclusión.** Se desarrolló un sistema eficiente para la fotodegradación de CT utilizando un catalizador nanoparticulado y su monitoreo mediante un método selectivo, de bajo costo y amigable con el medio ambiente.

<sup>1</sup> Papazy A, Pappas I, Kotzabasis K, J. Biotechnol. 306 (2019) 47-53.

<sup>2</sup> Boopathy G, Keerthi M, Chen S.M, Umapathy M.J, Kumar B.N, Mater. Chem. Phys. 239 (2020) 121982.

## Determinación de actividad de acetilcolinesterasa en fase homogénea y heterogénea como respuesta enzimática indirecta

**Tobias Ramiro Filippini<sup>a</sup>, Andres Hunt<sup>b</sup>, M. Gabriela Lagorio<sup>a,b</sup>, Gabriela Cordon<sup>c</sup>,  
Virginia Diz<sup>a</sup>, Graciela A. González<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> DQIAQF – FCEN – UBA – CONICET- CABA, Argentina, C1428EHA

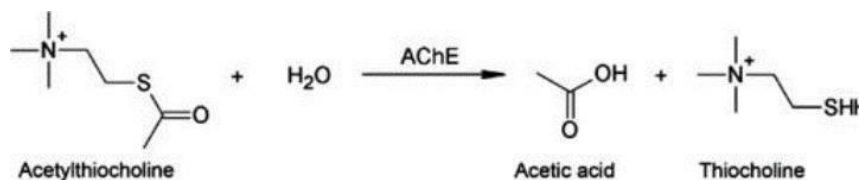
<sup>b</sup> INQUIMAE - DQIAQF – FCEN – UBA - CABA, Argentina, C1428EHA

<sup>c</sup> IFEVA-CONICET, Universidad de Buenos Aires – Facultad de Agronomía, CABA, Argentina, C1417DSE.

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

Los compuestos organofosforados son un componente común de herbicidas, pesticidas, insecticidas y agentes nerviosos. Se consideran seguros para su aplicación en la agricultura debido a su rápida cinética de degradación. Sin embargo, cuando ocurre una exposición accidental, pueden producir toxicidad en humanos, plantas y animales. Son pesticidas inhibidores de la acetilcolinesterasa (ACIP), lo que conduce a trastornos respiratorios, reproductivos, nerviosos, hepáticos y renales en animales. Su acumulación en los alimentos y en el ambiente es una preocupación mundial y de ahí la importancia de monitorear su presencia<sup>1</sup>.

La determinación de tiocolina es la forma indirecta de evaluar la actividad de la acetilcolinesterasa (AChE):



La alta afinidad de la tiocolina (grupo tiol) por la superficie de plata se estudia en una suspensión de AgNPs (medida espectrofotométrica) e inmovilizadas sobre una superficie (medida electroquímica)<sup>2</sup>. Se trabajó en concentraciones crecientes de enzima dejando constante la concentración del sustrato. En este trabajo se presentan medidas realizadas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en una celda de tres electrodos serigrafados. Los resultados del EIS se analizaron ajustando los datos a un modelo de circuito eléctrico equivalente R1[CP1(R2 CP2)] encontrándose que el valor de R2 (resistencia a la transferencia de carga) aumenta con la concentración de AChE permitiendo su cuantificación entre 0.006 y 0.12 UE/ml. A su vez en medidas espectrofotométricas, cuanto mayor es la concentración de tiocolina generada, más se ve afectado el plasmón de las AgNPs, lo que se visualiza por cambios en su banda de absorción en la zona del visible (443 nm). La absorbancia del plasmón disminuyó claramente al aumentar la concentración de enzima en un rango entre 0.006 y 0.3 UE/ml.

Dadas las tendencias observadas y la alta especificidad de la reacción que genera la señal, son métodos prometedores para su uso en matrices biológicas.

<sup>1</sup>Sidhu, G. K., Singh, S., Kumar, V., Dhanjal, D. S., Datta, S. and Singh, J. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 49 (13) (2019) 1135-1187.

<sup>2</sup>Pedre, I., Méndez De Leo, L., Sánchez-Loredo, M. G., Battaglini, F., González, G.A. Sensors and Actuators B 232 (2016) 383–389

Agradecimientos: Universidad de Buenos Aires – CONICET – ANPCyT - OPCW

## Óxido de grafeno funcionalizado con L-asparagina como fase sólida adsorbente para la remoción de cristal violeta

**Emiliano F. Fiorentini, Leticia B. Escudero\***

Laboratorio de Biotecnología Ambiental (BioTA), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, Mendoza, Argentina, 5500

\* e-mail: letibelescudero@gmail.com, lescudero@mendoza-conicet.gob.ar

La industria textil es una de las principales fuentes de contaminación ambiental. En el proceso de teñido de prendas se consumen grandes cantidades de agua y es frecuente la descarga directa de los efluentes que contienen colorantes tóxicos en los cuerpos de agua. Estos colorantes ocasionan graves efectos ambientales y en la salud humana<sup>1</sup>. Un colorante catiónico ampliamente utilizado en la industria textil es el cristal violeta, el cual puede ocasionar daños irreversibles en diferentes órganos y presenta propiedades carcinogénicas, mutagénicas y teratogénicas<sup>2</sup>. A pesar de que el uso de diversos colorantes textiles, incluido el cristal violeta, ha sido prohibido para la acuicultura en muchos países, su empleo de forma ilegal existe actualmente, debido principalmente a su bajo costo<sup>1</sup>. Si bien se han reportado en la literatura diversas estrategias de remoción de colorantes textiles desde matrices acuosas contaminadas, entre ellas procesos de filtración, precipitación, intercambio iónico y electroquímicos, la adsorción representa una alternativa prometedora por su alta eficiencia en la reducción o eliminación de colorantes textiles tóxicos en muestras acuosas, además de su bajo costo y compatibilidad con el cuidado del ambiente<sup>3</sup>.

Por este motivo, el objetivo del presente trabajo de investigación fue desarrollar un proceso de adsorción a escala laboratorio que permitiera la remoción eficiente del colorante cristal violeta desde soluciones acuosas, empleando como fase sólida adsorbente óxido de grafeno funcionalizado con el aminoácido L-asparagina (GO@L-Asn). La síntesis del nanomaterial se llevó a cabo mediante procedimiento previamente reportado en literatura<sup>4</sup>. La caracterización del adsorbente se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Se realizó la optimización de las variables más significativas del proceso de adsorción (pH y masa de adsorbente), con el fin de obtener los mayores porcentajes de remoción del contaminante y capacidad de adsorción del material. Bajo las condiciones experimentales óptimas establecidas (pH 8 y masa de adsorbente de 30 mg), se obtuvo un porcentaje de remoción de cristal violeta desde soluciones acuosas del 92% y una capacidad de adsorción de 38,2 mg/g. El proceso de remoción se fijó a un tiempo de agitación orbitálica entre el adsorbente y cristal violeta de 120 min, a partir de una concentración inicial del colorante de 50 mg/L. Los resultados obtenidos hasta el momento demuestran que el GO@L-Asn es un adsorbente eficiente para la remoción de cristal violeta a partir de soluciones acuosas y presenta un potencial prometedor para su aplicación en matrices de mayor complejidad, como aguas naturales y efluentes industriales provenientes de la industria textil.

<sup>1</sup>Tkaczyk A, Mitrowska K, Posyniak A, *Science of the Total Environment* 717 (2020) 137222.

<sup>2</sup>Kishor R, Purchase D, Saratale GD, Saratale RG, Ferreira LFR, Bilal M, Chandra R, Bharagava RN, *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2021) 105012.

<sup>3</sup>Tara N, Siddiqui SI, Rathi G, Chaudhry SA, Asiri AM, *Current Analytical Chemistry* 16(1) (2020) 14-40.

<sup>4</sup>Fraga TJM, da Motta MAA, Carvalho MN, Ghislandi M, *Nano Express* (2020) 022002.

## Desarrollo y optimización de un método cromatográfico HPLC para la determinación de los cannabinoides THC, CBD y CBN en muestras vegetales y de aceite medicinal de Cannabis.

**P.C. Fochesatto<sup>a</sup>, M.H. Marcón<sup>a</sup>, C.M. Monzón<sup>a</sup>, A.M. Torres<sup>b</sup>, M.R. Delfino<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup>Unidad de Control de Fármacos y Tóxicos, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura,

<sup>b</sup>Laboratorio de Productos Naturales, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste. Corrientes, Argentina, W3404AAS

\*e-mail: mariodelfino@exa.unne.edu.ar

El término cannabinoides hace referencia a aquellas sustancias químicas, independientemente de su origen o estructura, que se enlazan con los receptores cannabinoides del cuerpo y del cerebro, y que tienen efectos similares a los producidos por la planta *Cannabis sativa* L<sup>1</sup>. Según su origen se clasifican en fitocannabinoides, endocannabinoides y cannabinoides sintéticos. Los principales fitocannabinoides son: tetrahidrocannabinol (THC), cannabidiol (CBD) y cannabinol (CBN). Los mismos se encuentran presentes en los formulados realizados por pacientes y (auto)cultivadores, siendo el dolor crónico el motivo más frecuente del consumo de cannabis medicinal<sup>2</sup>. A partir de la sanción de leyes que regulan el uso medicinal del cannabis, ha crecido la demanda por parte de la sociedad de analizar los formulados de elaboración propia para lograr una correcta dosificación de los mismos para uso medicinal ya que, en dosis adecuadas, cada uno de los cannabinoides mencionados tiene efectos fisiológicos determinados. El presente trabajo buscó desarrollar y optimizar un método HPLC para la determinación rápida de los principales cannabinoides (THC, CBD y CBN), logrando así señales resueltas en menor tiempo y con menor consumo de solventes. Los ensayos se realizaron en un

cromatógrafo líquido Agilent LC 1120 Series con detector UV. Se realizó un diseño experimental<sup>3</sup> con el objetivo de hallar las condiciones operacionales más favorables, midiendo como respuestas los tiempos de retención de los cannabinoides y las resoluciones CBD-CBN y CBN-THC del sistema cromatográfico, mediante el software Design Expert® versión 11.1.2.0. Se planteó un diseño factorial completo a dos niveles para seleccionar los parámetros significativos: Fase Móvil (Relación AcN:PBS, 1:1 a 3:1), Flujo (0,8 a 1,2 mL/min), longitud de onda (220 a 254 nm) y longitud de la columna cromatográfica (15 y 25 cm). Se seleccionaron los factores significativos. Con un CCD, se optimizó el método mediante la aplicación de la RSM. Los criterios fueron minimizar tiempos de retención y resoluciones entre 1,5 y 3,0. Se logró una Deseabilidad de 0,965. Las condiciones óptimas resultaron: FM AcN:PBS 3:1, flujo de 1,2 mL/min, detección a 220 nm y columna cromatográfica de 15 cm. Se corroboraron los valores obtenidos a partir de Point Prediction, alcanzándose en corridas de 10 min las 5 respuestas deseadas con un 95% de confiabilidad. Finalmente, se procedió a la validación del método optimizado, analizándose los atributos analíticos. Las curvas de calibración de CBD, CBN y THC resultaron ser lineales en el intervalo comprendido entre 0 y 100 mg/L con coeficientes de correlación lineal de 0,993, 0,992 y 0,993 para CBD, CBN y THC, respectivamente. Con muestra de aceite medicinal se ensayó la repetibilidad y precisión intermedia, obteniéndose valores de coeficiente de variación (CV%) de 1,31% y 1,14%, respectivamente. La exactitud se evaluó mediante la comparación de los resultados obtenidos a partir de una misma muestra por el método optimizado y uno de referencia mediante ANOVA, no encontrándose diferencias significativas entre ambas metodologías. De esta manera, se logró desarrollar, optimizar y validar un método cromatográfico por HPLC para la determinación rápida de los principales cannabinoides, obteniendo señales resueltas en el menor tiempo y con el menor consumo de solventes posible, reduciendo costos y permitiendo su aplicación a muestras vegetales y aceite medicinal de cannabis.

<sup>1</sup> ¿Qué son los cannabinoides? ¿Dónde se encuentran? (s. f.). <https://www.fundacion-canna.es/cannabinoides>

<sup>2</sup> Plancarte-Sánchez, R., Mansilla-Olivares, A., De Los Reyes-Pacheco, V. A., & Meneses-González, F. (2019). Therapeutic applications based on cannabinoids action. *Gaceta Médica De Mexico*, 155, 283-294. <https://doi.org/10.24875/gmm.18004928>

<sup>3</sup> Montgomery, D. C. (2019). *Design and Analysis of Experiments* (10 edition). John Wiley & Sons Inc.

## Uso de técnicas analíticas microinvasivas para el estudio de una pintura atribuida a Rafael

**Ana Laura García<sup>a\*</sup>, María de los Milagros Córdova<sup>a</sup>, Andrea Karina Poliszuk<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Instituto Nacional de Tecnología Industrial, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

\* bienesculturales@inti.gob.ar

El análisis de muestras provenientes del patrimonio cultural presenta desafíos específicos que pueden ser abordados a través de la metodología de trabajo. La cantidad relativamente pequeña de muestra disponible y su carácter heterogéneo, genera dificultades en lo que respecta a su manipulación y análisis químico, y a su vez requiere una cuidadosa elección de las técnicas analíticas a realizar, prefiriendo aquellas no destructivas<sup>1</sup>. En lo que respecta a la identificación de las capas pictóricas, las muestras, lejos de contener pigmentos puros, en general se presentan como mezclas complejas de materiales. Además, es necesario recurrir a técnicas analíticas que permitan diferenciar la composición específica de cada capa presente en la muestra, como las capas pictóricas superpuestas, la base de preparación o el soporte, a fin de evitar confusiones y errores de interpretación.

Esta investigación tiene como objeto el análisis químico para la identificación de los materiales pictóricos con el fin de contribuir al estudio de la obra *La Madonna de San Salvi*, perteneciente al Museo Nacional de Bellas Artes (MNBA), que podría ser atribuida al pintor renacentista Rafael Sanzio.



Para esto, fueron tomadas micro muestras de diferentes zonas de color a fin de poder abarcar la mayor diversidad de colores posible. Las muestras obtenidas fueron incluidas en resina acrílica transparente y pulidas hasta exponer su corte estratigráfico. Para su observación se utilizó un microscopio de polarización, para el análisis elemental SEM-EDS y para la identificación molecular se realizó Microespectroscopía Raman. A partir estos análisis fue posible caracterizar la

técnica pudiendo establecer el orden de las capas que componen el esquema de pintado e identificar los pigmentos presentes en cada una de ellas, habiéndose hallado: blanco de plomo ( $\text{PbCO}_3$ ), negro a base de carbón, tierra ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), bermellón ( $\text{HgS}$ ), azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) y estannato de plomo ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ). Los resultados obtenidos permitieron establecer la compatibilidad de los pigmentos presentes en la obra con los característicos de la pintura italiana de finales del s. XV e inicios del s. XVI<sup>2</sup> los cuales fueron también usados por Rafael Sanzio<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> J. M. Madariaga (2015). Analytical chemistry in the field of cultural heritage. *Analytical Methods*, 7, 4848–4876

<sup>2</sup> Dunkerton, J. (2009) *Developments in Painting Technique in Fifteenth- and Sixteenth-Century Italy. Botticelli to Titian. Two Centuries of Italian Masterpieces*, Szépművészeti Múzeum, Budapest, 61-74.

<sup>3</sup> Roy, A., Spring, M., & Plazzotta, C. (2004). Raphael's Early Work in the National Gallery: Paintings before Rome. *National Gallery Technical Bulletin*, 25, 4-35

## Síntesis de nuevos sorbentes carbonosos para la retención de metales pesados a partir del reciclaje de Tereftalato de Polietileno

**García, Fabricio<sup>a</sup>; Paredes, Deidamia<sup>a,c</sup>; Furlong, Octavio<sup>b</sup>; Vazquez, Sandra<sup>a</sup>; Carrera, Sebastián<sup>a,c\*</sup>**

<sup>a</sup>Instituto de Ciencias Básicas - UNSJ, San Juan, Argentina CP 5400

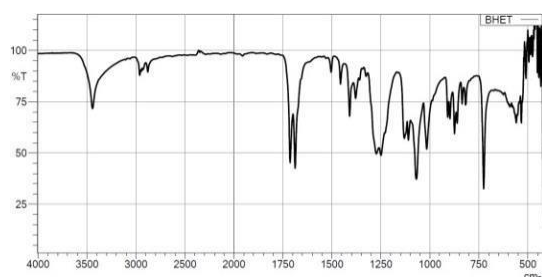
<sup>b</sup>Instituto de Física Aplicada - UNSL, San Luis, San Luis, Argentina, CPA

<sup>c</sup>Departamento de Física y Química FFHA – UNSJ, San Juan, Argentina CP 5400

\* e-mail: sebastianeduardocarrera@gmail.com.ar

El tereftalato de polietileno (PET) es un material con un alto grado de utilización debido a sus diversas características, entre las que podemos mencionar: elevadas propiedades mecánicas, alta resistencia química, durabilidad y bajo costo de producción. Uno de los principales procesos químicos para el reciclado de este material es la glicolisis, la cual permite obtener productos con un elevado valor agregado<sup>1</sup>. La presencia de un alto contenido en carbono sumado a la ausencia de impurezas, en su composición, hacen de los residuos de PET un precursor altamente potencial para la producción de sorbentes carbonosos. En el presente trabajo se aborda la síntesis de un nuevo sorbente carbonoso, mediante proceso sol-gel, utilizando como precursores los productos obtenidos de la depolimerización del PET mediante el proceso de glicolisis, contribuyendo a la reutilización de un material considerado contaminante ambiental para ser utilizado posteriormente en la retención de metales pesados en diversas matrices de interés.

A partir del proceso mencionado, fue posible obtener como producto principal Bis 2 - hidroxietiltereftalato (BHET), el mismo fue verificado mediante la obtención de un espectro infrarrojo (FTIR) según se observa en la figura 1. Dicho compuesto fue utilizado como precursor para la obtención de sorbentes carbonosos mediante proceso sol gel por policondensación con formaldehído y etilenglicol. Se trabajó con distintas proporciones de BHET/ Resorcinol (25:75; 50:50 ; 75:25) y se sintetizaron distintos xerogeles a partir de los cuales, mediante un proceso de calcinación a 500 °C, se obtuvieron los correspondientes carbones xerogel (S1, S2 y S3).



La eficacia de los sorbente obtenidos se analizó en función a la retención de Plomo en agua. Para estos ensayos se elaboraron microcolumnas con 50 mg del sorbente sintetizado y mediante la utilización de un sistema FIA se hicieron pasar 15 mL de solución de Pb<sup>2+</sup> de 840 ppb a una velocidad de flujo de 1 mL/min. Las soluciones resultantes fueron analizadas mediante ICP-OES determinándose la concentración de Pb<sup>2+</sup> no retenido, obteniéndose los siguientes resultados: S1 120,7 ppb, S2 79.8 ppb y S3 6.2 ppb. Los tres sorbentes sintetizados mostraron su eficacia en la retención de Pb<sup>2+</sup> en la matriz estudiada, siendo S3 (BHET/Resorcinol 75:25) el que presenta mayor porcentaje 99,2 %. Los resultados obtenidos muestran el potencial de la metodología planteada, mediante la cual se obtienen sorbentes a partir del reciclado químico de desechos que son altamente contaminantes y donde dichos productos pueden ser utilizados en la retención de metales pesados. Otro punto a destacar es la relación existente entre el aumento en la proporción de BHET y el aumento en los porcentajes de retención evidenciados.

<sup>1</sup>Shojaei, Behrouz, Mojtaba Abtahi, and Mohammad Najafi. *Polymers for Advanced Technologies* 31.12 (2020): 2912-2938.

## Validación de la determinación de las relaciones isotópicas $^2\text{H}/^1\text{H}$ y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en aguas mediante TC/EA-IRMS

**García Aller, M. F.\*, Piuselli, D., Gonzalez, F., Babay, P., Gautier, E., Zubillaga, E., Cicerone, D., Davite, M. G., Morzan, E.**

Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Buenos Aires, Argentina, B1650KNA  
\* mariafernandagarcia@cnea.gob.ar

La determinación de las relaciones isotópicas  $^2\text{H}/^1\text{H}$  y  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  del agua permite la caracterización y el monitoreo de los cuerpos de agua, el análisis de origen y el establecimiento de las líneas de base, lo que resulta clave para la gestión de los recursos hídricos, con relevancia ecológica y antropológica<sup>(1)</sup>.

Para este análisis se emplea un reactor de conversión térmica de alta temperatura de carbón vítreo que descompone el agua en hidrógeno y oxígeno. Estos gases son separados en una columna cromatográfica y luego son detectados por un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas tipo sector magnético con multicolector en copas de Faraday<sup>(2)</sup>. Este instrumento es conocido por sus siglas en inglés TC/EA-IRMS (thermal conversion/elemental analyser- isotope ratio mass spectrometry).

Se exponen las cifras de mérito evaluadas en la validación de esta metodología analítica utilizando materiales de referencia primarios y secundarios con distintos enriquecimientos isotópicos: la reproducibilidad como desvío estándar porcentual resulta <2% y el sesgo relativo porcentual <1%. Además, se presenta el control de calidad de las mediciones empleando cartas de control. La incertidumbre expandida de las mediciones fue calculada utilizando estos datos mediante la metodología de Nord-test, dando como resultado  $\pm 1,2 \text{ ‰}$  para  $\delta(^2\text{H}/^1\text{H})$  y  $\pm 0,4 \text{ ‰}$  para  $\delta(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$ . Se evaluó estadísticamente el sesgo, utilizando el método de la región elíptica de confianza conjunta – EJCR. Para ello se empleó un set de medición de 20 muestras, cuyo resultado fue contrastado contra un laboratorio de referencia del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA). El punto ideal (ordenada=0; pendiente=1) se encontró dentro de la región de confianza de la elipse, por lo tanto no hay indicio de que la metodología empleada esté sesgada con respecto al laboratorio de referencia. Por último, se muestran las mediciones de un conjunto de 93 muestras de agua de lluvia, superficial y subterránea (muestreadas por el Proyecto de Hidrología Isotópica CNEA) obtenidas en el Sitio San Rafael de la CNEA - cuenca del Arroyo el Tigre - San Rafael, Mendoza. Se presenta la correlación existente en la distribución de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  en un gráfico bivariado.

<sup>1</sup>Bowen, G. J., 2010. Isoscapes: spatial pattern in isotopic biogeochemistry. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 38, 161–187.

<sup>2</sup>Z.D Sharp, V Atudorei, T Durakiewicz. A rapid method for determination of hydrogen and oxygen isotope ratios from water and hydrous minerals. Chemical Geology, Volume 178, Issues 1–4, 2001, 197-210.

## Evaluación de la capacidad de adsorción de diferentes residuos plásticos para la remoción de Cr en medios acuosos

**García, Wanda<sup>a\*</sup>; Domínguez, Micaela<sup>a</sup>; Berkovic, Andrea<sup>b</sup>; D' Angelo, Cristian<sup>b</sup>;  
Fernandez San Juan, María Rocío<sup>a</sup>; Jodra, Sebastián<sup>b</sup>; Martino, Lucila Juliana<sup>b</sup>;  
Pereyra, Mariana<sup>b</sup>.**

<sup>a</sup>UNCPBA, FCEX, Tandil, Buenos Aires, Argentina, B7001BBO.

<sup>b</sup>UNCPBA, FCEX / Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN). Tandil, Buenos Aires, Argentina, B7001BBO.

\*waan.garcia.wg@gmail.com

Diversas industrias generan aguas residuales con altas concentraciones de metales pesados que suelen ser descartados directamente en el ambiente<sup>1</sup>. Los mismos, se caracterizan por su alta toxicidad, abundancia y persistencia<sup>2</sup>. En consecuencia, desarrollar métodos para la retención y extracción de metales pesados en las áreas afectadas se ha convertido en un tema de vital importancia para evitar los efectos nocivos que pueden generar sobre los ecosistemas y los seres vivos. Actualmente, se está investigando la implementación de residuos plásticos para la remoción de contaminantes debido a que estos materiales resultan atractivos por su bajo costo y su capacidad de reutilizarse, contribuyendo a disminuir la acumulación de residuos y su impacto sobre el ambiente<sup>3</sup>. El objetivo de este trabajo se centra en la evaluación de diferentes residuos plásticos como materiales adsorbentes para la remoción de cromo en aguas contaminadas. De esta manera, se propone una alternativa ambientalmente sostenible debido a la posibilidad de reutilizar y prolongar la vida útil de los mismos. Los residuos plásticos elegidos fueron: polipropileno (PP), en este caso se analizaron dos PP de diferentes envases plásticos, y policloruro de vinilo (PVC). Para obtener una caracterización más detallada de éstos residuos plásticos, se analizaron algunas propiedades mecánicas mediante pruebas de tracción a temperatura ambiente. En cuanto a la realización de los ensayos de sorción, los residuos plásticos fueron lavados con agua destilada y luego con alcohol etílico, y se trituraron hasta alcanzar un tamaño menor a 4 mm. Se colocaron 3 g de cada residuo plástico triturado en reactores de vidrio de 300 mL de capacidad con 150 mL de solución de Cr de 1000 ppm, con aireación permanente a temperatura ambiente y un pH ácido; el tiempo final de ejecución fue de 7 días. El ensayo se realizó por triplicado, con un blanco para cada tipo de plástico con agua destilada. Una vez finalizado el ensayo se filtraron las muestras y se determinó el Cr adsorbido en las muestras de residuos plásticos en forma semicuantitativa, mediante el uso de la técnica Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)<sup>4</sup>, por cada reactor se obtuvo un total de dos muestras. La concentración de Cr en los residuos plásticos se incrementó significativamente en comparación con los controles en todos los casos ( $p < 0.05$ ). A su vez también, se encontraron diferencias significativas de adsorción de Cr entre los distintos tipos de residuos plásticos al finalizar el ensayo ( $p < 0.05$ ), siendo el PP el residuo que presentó la mayor adsorción del metal pesado. De esta forma, los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que los residuos plásticos pueden ser una alternativa sustentable para la remoción de metales pesados en aguas contaminadas.

<sup>1</sup>Hassan, M. et al. Studying the enhanced phytoremediation of lead-contaminated soils via laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 63, 1225–1229 (2008).

<sup>2</sup>Tabagari, I. et al. The Effectiveness of *Arthrospira platensis* for the Purification of Copper-Contaminated Water. *Water, Air, Soil Pollut.* 231, (2020).

<sup>3</sup>Enyoh, C. E. et al. "Plasti-remediation": Advances in the potential use of environmental plastics for pollutant removal. *Environ. Technol. Innov.* 23, 101791 (2021).

<sup>4</sup>Cremers, D. A. & Radziemsky, L. J. *Handbook of Laser - Induced Breakdown Spectroscopy.* (John Wiley & Sons, Ltd, 2006).

### Agradecimientos

Este trabajo es financiado por el Programa de Fortalecimiento a la Ciencia y la Tecnología en Universidades Nacionales Proyectos Jóvenes Investigadores (JOVIN). 2022/2023.



## Desarrollo de una sonda de monitoreo no supervisado de parámetros fisicoquímicos del agua de código abierto: Desafíos y oportunidades

**Francisco González Bianco<sup>a,b,\*</sup>, Federico Cherny<sup>a,b,\*</sup>, Roberto Candal<sup>b,c</sup>,  
Fernando Marte<sup>a</sup>, Marcos Tascón<sup>a,c</sup>**

<sup>a</sup> Centro de Estudios sobre Patrimonios y Ambiente, CEPyA, Escuela de Hábitat y Sostenibilidad  
–Escuela de Arte y Patrimonio, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), San Martín,  
Buenos Aires, Argentina, 1650.

<sup>b</sup> Escuela de Hábitat y Sostenibilidad, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM),  
San Martín, Buenos Aires, Argentina, 1650.

<sup>c</sup> Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA-CONICET), Universidad Nacional de  
San Martín (UNSAM), San Martín, Buenos Aires, Argentina, 1650.

\* e-mail: fgonzalezbianco@estudiantes.unsam.edu.ar, fcherny@estudiantes.unsam.edu.ar

El desarrollo de instrumental de código abierto posibilita tanto la fabricación de nuevas tecnologías, así como el rediseño y adecuación de instrumentos a las necesidades propias del usuario. Esto permite el acceso libre a la documentación de diseño y funcionamiento, generando la posibilidad de que los instrumentos desarrollados puedan ser replicados, ensamblados, estudiados, modificados, compartidos y comercializados por cualquier persona, de forma colaborativa. El presente trabajo consta del diseño y la implementación de una sonda de monitoreo que permite la medición continua, y de manera no supervisada, de cuatro parámetros fisicoquímicos del agua, estos son el pH, la temperatura, el oxígeno disuelto y la conductividad. La estación de monitoreo consiste en una caja estanca sellada que flota asistida por boyas auxiliares, la cual en su interior contiene un microcontrolador Arduino modelo Mega, conectado a un reloj externo, un módulo de memoria SD, un módulo de bluetooth de baja energía, el sistema de alimentación basado en energía solar y los sistemas de procesamiento y desacoplamiento de las señales de cada uno de los sensores. De esta caja se extienden los sensores mediante cables sumergibles que permiten el muestreo en el agua. En cuanto a los aspectos energéticos, se diseñó un sistema basado en energía solar. El mismo cuenta con una batería de tipo Li-Ion que alimenta al microcontrolador y a los sensores, que a su vez se encuentra conectada a un panel solar de 1 Watt, teniendo autonomía energética por tiempo indeterminado.

Además, se integró un dispositivo de Bluetooth de tecnología 4.0 BLE (Bluetooth Low Energy), el cual mediante la aplicación *Serial Bluetooth Terminal*<sup>®</sup> permite controlar el funcionamiento de la sonda, esto es, la ejecución remota de funciones de encendido y apagado, selección de intervalo de las mediciones, calibración de sensores y consulta, curado y colección de datos. Es importante resaltar que cada medida realizada incluye la fecha y hora exactas en la que fue realizada. Estas prestaciones permiten fácilmente realizar monitoreos remotos de muchas variables relevantes durante periodos largos de tiempo, pero con altas tasas de muestreo, pudiendo obtener series temporales detalladas del sitio de estudio.

Los desafíos en el corto plazo implican el diseño y fabricación de una placa integrada, en una primera etapa conteniendo al Arduino, para luego, en una segunda etapa integrar solo el microcontrolador y de esta forma aumentar la robustez del instrumento, bajar los costos de fabricación y el consumo de energía. Esto último, junto con una documentación exhaustiva de su fabricación, permite pensar al desarrollo como un producto comercial que a su vez puede ser replicado por cualquiera manteniendo el espíritu abierto del desarrollo.

## Desarrollo de un sistema automatizado para la determinación de arsénico en aguas naturales empleando QCM dopado con nZVI/rGO

**Julián Gutiérrez<sup>a\*</sup>, Yael Robein<sup>b</sup>, Luciano Gobbi<sup>c</sup>, Rodrigo Santos<sup>a</sup> y Marcel Pistonesi<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Dpto. Ing. Eléctrica y Computadoras, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Bs As, Argentina.

<sup>b</sup> INQUISUR, Dpto de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)- CONICET, Bahía Blanca, Bs As, Arg c Dpto. de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Bs As, Argentina

\* e-mail: julian\_gutierrez@outlook.com

La contaminación de arsénico (As) en el agua ha motivado el desarrollo de métodos para detectar, cuantificar y/o remediar la contaminación por As en esta muestra. Las partículas de hierro cero valente a nanoescala (nZVI) han surgido recientemente como un material adecuado para adsorber As. Con el fin de mejorar su rendimiento, estas nanopartículas se combinan en láminas de óxido de grafeno reducido (rGO) mediante una reducción directa de hierro para obtener materiales de nZVI/rGO<sup>1</sup>. Principalmente, las nanopartículas en sensores aumentan el área superficial del electrodo, lo que permite incrementar la interacción/adsorción del analito a ser determinado <sup>2</sup>. En este trabajo, se desarrolló un sensor basado en la tecnología de la Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM) modificando la superficie de oro del cristal con nZVI/rGO para la determinación de arsénico en aguas superficiales con el objetivo de preconcentrarlo y, en consecuencia, mejorar los límites de detección. Se empleó la metodología de impedancia que se basa en la medición de la respuesta eléctrica del cristal de cuarzo ante una señal eléctrica aplicada, la cual establece una correlación entre la impedancia medida y la frecuencia de vibración del cristal, que es sensible a los cambios de masa y propiedades de la superficie<sup>3</sup>. Inicialmente, se evaluó el comportamiento del sistema con soluciones testigos de As, para posteriormente en un futuro probarlo con muestras reales. Las concentraciones de As estudiadas para el sensor QCM sin modificar estuvieron comprendidas entre 5-1000 ppb, y de 0,01-10 ppb para el sensor modificado con las nanopartículas. Estos resultados evidencian una mejora en las propiedades analíticas al modificar la superficie. Asimismo, se realizó una evaluación teórica usando cálculos DFT (la Teoría del Funcional de la Densidad), Figura 1, obteniéndose buena concordancia entre los estudios experimental y teórico.

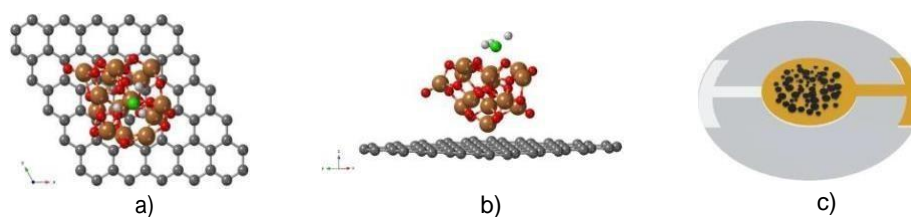


Figura 1: adsorción de AsH<sub>3</sub> en nZVI/rGO, visto desde la vista superior (a) y la vista lateral (b), y representación del sensor QCM modificado (c).

<sup>1</sup>Vinícius de Lima C, Juan J, Faccio R, González EA, Pistonesi C, Pistonesi MF, Rebouças JS, J. Phys. Chem. C 2022, 126, 46, 19916–19925.

<sup>2</sup>Sun P, Chen Y, Yan M, Tang T, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 30 (2) (2020) 525–531.

<sup>3</sup>Na Songkhla S, Nakamoto T, Chemosensors 2021, 9(12), 350.

## Evaluación de marcadores de calidad de *Solanum betaceum* Cav ("tomate chilto") variedad roja

**B. Guzmán<sup>a</sup>, C.C. Dominguez<sup>a</sup>, E.E. Raimondo<sup>b</sup>, R.E. Lobo<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> Cátedra de Química Analítica III (Instituto de Química Analítica), FBQyF, UNT, Ayacucho 491,  
San Miguel de Tucumán, Tucumán, 4000. Argentina

<sup>b</sup> PROIMI – CONICET CCT NOA Sur, Pasaje Caseros y Avenida Belgrano, San Miguel de Tucumán,  
Tucumán, Argentina

\* e-mail: rene.lobo@fbqf.unt.edu.ar

Introducción: *Solanum betaceum* Cav., también llamado "tomate de árbol" o "chilto", es una fruta nativa típica de la región de la selva pedemontana de las "Yungas" del noroeste argentino. En la región existen tres variedades de esta fruta: naranja, rojo-anaranjado y rojo, que se destacan por su excelente aporte nutricional al contener minerales como potasio, sodio, cobre y manganeso, ser una fuente de vitamina C, A, B6 y E y presentar una alta proporción de antioxidantes naturales en la pulpa del fruto, por lo que forman parte de la dieta diaria de múltiples comunidades rurales. En los últimos años, la provincia de Tucumán comenzó la explotación de esta fruta de modo sustentable para promover su introducción en los mercados locales, por lo que conocer los cambios morfológicos y fisiológicos durante su maduración es de vital importancia para establecer marcadores de calidad que determinen el inicio de la cosecha<sup>1,2</sup>. El objetivo de este trabajo fue evaluar algunos parámetros fisicoquímicos del tomate chilto variedad rojo en dos estadios diferentes: "inmaduro" (verde) y maduro (rojo); a fin de establecer potenciales marcadores de calidad. Materiales y Métodos: Las muestras se recolectaron de "Finca la negrita" (26°44'19.9"S 65°13'06.0"W) y se caracterizaron aspectos físicos (dimensiones, peso, firmeza), químicos (pH, % acidez, vitamina C, sólidos solubles (°Bx)) y de pigmentos (licopenos, β-carotenos, clorofila A y B)) empleando diferentes metodologías analíticas<sup>2,3</sup>. Resultados y Discusión: El tamaño de los frutos (maduros e inmaduros) oscilaron entre 4 y 10 cm de largo; y entre 3 y 6 cm de sección transversal, con un peso entre 45 y 60 g. Dichos resultados se encuentran dentro del rango de tamaños y pesos habituales<sup>1</sup>. Por otro lado, los frutos maduros exhibieron valores de firmeza (6,38 – 7,54 N), sólidos solubles (7-9 °Bx) y vitamina C (105-120 mg/100 mL), notablemente diferentes respecto a los inmaduros (45,74 - 55,06 N, 3,5-4 °Bx, 3-6 mg/100 mL, respectivamente). Durante la maduración ocurren cambios fisiológicos y morfológicos de la fruta, debido a la degradación de componentes estructurales (pectina, celulosa, hemi-celulosa) y de almacenamiento (almidón), hacia azúcares más simples (sacarosa, glucosa, fructosa, etc.) aumentando los sólidos solubles presentes. Además, el marcado incremento de vitamina C podría atribuirse a una respuesta natural a los productos oxidativos (por ej. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) generados por la respiración celular durante la maduración. Por otro lado, se encontraron licopenos, β-carotenos, clorofila A y B (0,012-0,025 mg/100 mL; 0,1-0,2 mg/100 mL; 0,08-0,16 mg/100 mL; 0,009-0,017 mg/100 mL, respectivamente) para el fruto maduro, mientras que solo se cuantificó clorofilas A (0,068 – 0,072 mg/100 mL) y B (0,091 - 0,137 mg/100 mL) para el fruto inmaduro. El % de acidez titulable (1.1-2.4 %) y el pH (3.5-3.9) obtenidos en las muestras maduras e inmaduras se corresponden con valores previamente reportados en la bibliografía<sup>2</sup>. Conclusiones: Los valores de vitamina C, pigmentos y sólidos solubles demostraron ser indicadores de calidad de la madurez del fruto por lo que estos representarían potenciales herramientas para la producción sostenible de *Solanum betaceum* Cav.

<sup>1</sup>Isla, M. I., Orqueda, M. E., Moreno, M. A., Torres, S., & Zampini, I. C. *Solanum betaceum* Fruits Waste: A Valuable Source of Bioactive Compounds to Be Used in Foods and Non-Foods Applications. *Foods*. 2022.

zcarate SM, Paradiso Langhoff L, Camiña JM, Savio M, Talanta, 195 (2019) 573.

<sup>2</sup>Orqueda, M. E., Torres, S., Verón, H., Pérez, J., Rodríguez, F., Zampini, C., & Isla, M. I. Physicochemical, microbiological, functional and sensory properties of frozen pulp of orange and orange-red chilto (*Solanum betaceum* Cav.) fruits. *Scientia Horticulturae*. 2021.

<sup>3</sup>Nagata, Masayasu; Yamashita, Ichiji. Simple method for simultaneous determination of chlorophyll and carotenoids in tomato fruit. *Nippon shokuhin kogyo gakkaiishi*, 1992.

## Análisis de glutatión peroxidasa mediante HPLC-ICP-MS en órganos para trasplante a diferentes intervalos *post mortem*.

**Hasuoka P<sup>ab\*</sup>, Ferrúa N<sup>b</sup>, Pacheco P<sup>ab</sup>,**

<sup>a</sup> Instituto de Química de San Luis (INQUISAL-CONICE), Área de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Argentina.

<sup>b</sup> Universidad Nacional de San Luis AV. Ejército de los Andes 950, D5700 BPB, San Luis.

\* e-mail: phasuoka@gmail.com

En mamíferos, se encuentra la enzima glutatión peroxidasa (GPx), una seleno-enzima antioxidante que protege a las células del daño causado por las especies reactivas del oxígeno (ROS) [1]. El estrés oxidativo es el desequilibrio entre las ROS y los sistemas de defensa antioxidantes del organismo, generando alteraciones del ADN, lípidos y proteínas. Este desequilibrio se produce en órganos para trasplante durante la isquemia y la falta de perfusión *post mortem*, afectando la sobrevida del injerto. Se ha demostrado que un incremento en la actividad de GPx reduce el stress oxidativo *post mortem* en órganos para trasplante [2]. El objetivo de esta investigación fue analizar las variaciones de concentración de GPx en ratas a diferentes intervalos *post mortem* (PMI). Además, se estudió la descomposición de seleno-proteínas mediante la evaluación de la presencia de Se en fracciones menores a 10 kDa. Se administró a ratas Wistar con 75 µg/kg/d de selenio-metionina (SeMet) durante 7, 14 y 21 días. Al final de la administración, se sacrificaron las ratas y se recogieron muestras de hígado, corazón y riñón a diferentes intervalos *post mortem* (PMI). Previa extracción, GPx se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas (HPLC-ICP-MS). Para los estudios de descomposición, se separaron proteínas de productos de descomposición mediante filtros de centrifugación Amicon™ Ultra con una capacidad de retención molecular (MWCO) de 10 kDa y se analizó selenio en las mismas por ICP-MS.

La administración de SeMet produjo un aumento significativo en la concentración de selenio en hígado (65%,  $p < 0,001$ ), corazón (40%,  $p < 0,01$ ) y riñón (45%,  $p < 0,05$ ) respecto al control. A los 7 días de administración de SeMet se evidenció un incremento en la concentración de GPx en todos los extractos de tejidos comparado con el control ( $p > 0,01$ ), la concentración de GPx se encontró en un rango de  $0,163 \pm 0,01$  a  $0,750 \pm 0,01$  mg GPx g<sup>-1</sup> de extracto de tejido. Durante el PMI, las enzimas, incluida la GPx, experimentan una disminución en su actividad y estabilidad debido a la degradación y desnaturalización de las proteínas por enzimas hidrolíticas liberadas al citoplasma. La disminución de GPx fue aproximadamente un 20-25%, en comparación con el grupo control, 45-50% ( $p < 0,05$ ). Los órganos administrados con SeMet durante 7 días, mostraron una menor concentración de Se en fracciones (<10 kDa) ( $p < 0,05$ ), la concentración de Se en estas fracciones fue del orden de 0,1 a 0,4 µg Se g<sup>-1</sup> de extracto de tejido. Estos resultados establecen que la administración de SeMet incrementa la concentración de GPx en hígado, corazón y riñón de rata. Al mismo tiempo disminuye su descomposición por procesos autolíticos durante el PMI estudiado. Estos resultados orientan hacia la posibilidad de tratar los donantes vivos con SeMet a fin de mejorar la supervivencia de los órganos trasplantados en el receptor.

<sup>1</sup>Evenson, J.K. and R.A.J.F.i.N. Sunde, *Metabolism of Tracer 75Se Selenium From Inorganic and Organic Selenocompounds Into Selenoproteins in Rats, and the Missing 75Se Metabolites*. 2021. **8**: p. 699652.

<sup>2</sup>Hasuoka, P.E., et al., *Selenomethionine administration decreases the oxidative stress induced by post mortem ischemia in the heart, liver and kidneys of rats*. 2021. **34**(4): p. 831-840.

## Aplicación de enmiendas y plantas nativas de zonas áridas para la remediación de pasivos ambientales mineros

**B. Heredia<sup>abc\*</sup>, B.J. Young<sup>d</sup>, S. Hraby<sup>b</sup>, P. Rizzo, P. Pacheco<sup>e</sup>, G. Roqueiro<sup>ac</sup>**

<sup>a</sup>Estación Experimental Agropecuaria-INTA, San Juan.

<sup>b</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científica y Técnicas.

<sup>c</sup>Universidad Nacional de San Juan.

<sup>d</sup>Instituto de Microbiología y Zoología Agrícola, INTA, Hurlingham, Argentina,

<sup>e</sup>Estación Experimental Agropecuaria-INTA, Mendoza.

<sup>f</sup>Instituto de Química San Luis (INQUISAL-CONICET), Argentina

\*e-mail:heredia.belen@inta.gob.ar

Los residuos producidos por actividades industriales, agrícolas y mineras, generan impacto en el ambiente<sup>1</sup>. Los suelos con residuos mineros se caracterizan por presentar pH ácidos y bajo contenido en materia orgánica<sup>2</sup>. El uso de enmiendas permite mejorar las características del suelo como el pH, el contenido de nutrientes y la biodisponibilidad de elementos tóxicos<sup>3</sup>. Esta estrategia junto con la aplicación de especies acumuladoras de metales permite remediar ambientes contaminados. El objetivo del presente estudio fue evaluar la eficiencia de la aplicación de enmiendas (compost y dolomita) junto con especies bioacumuladoras de As, Cu, Cd y Zn, en la biorremediación de pasivos ambientales mineros, en la localidad de la Planta, Caucete, San Juan. Se realizó un experimento de exposición crónica donde se cultivaron especies nativas de *Larrea cuneifolia* (*Lc*), *Prosopis flexuosa* (*Pf*), *Plectrocarpa tetraantha* (*Pt*) y *Bulnesia retama* (*Br*) en macetas de tipo sopladas. El diseño experimental fue al azar, contuvo 2 tratamientos, TR (100 % de suelo de referencia) y TE (76,5 % de suelo contaminado, 18,5 % de dolomita y 5 % de compost), con 10 repeticiones por tratamiento, por especie. Se determinaron las concentraciones totales y solubles de metal(oid)es en suelo y órganos vegetativos. Para la determinación de la fracción total, se realizó una digestión del suelo<sup>4</sup> y para la determinación la fracción soluble, se siguió el protocolo de USEPA<sup>5</sup>. Sobre estos extractos se determinó pH y conductividad eléctrica (CE). Las muestras de vegetación se separaron en parte aérea y raíz y digirieron con una combinación de ácidos. La determinación de metal(oid)es se realizó con espectrometría de masas (ICP-MS). La concentración total de Zn y As fueron las más altas para el tratamiento con enmienda en los suelos de las cuatro especies. El pH y CE del suelo rizosférico de *Pf* fue el único que presentó diferencias entre tratamientos. Respecto a la CE, los valores más altos se registraron en el tratamiento con enmiendas. En el tratamiento con enmienda las concentraciones de elementos fueron 8,6 mg kg<sup>-1</sup> de Cu y 3,9 mg kg<sup>-1</sup> de Cd en órganos aéreos de *Lc*. En raíz, las concentraciones de As y Cu para el tratamiento con enmiendas fueron 80,7 mg kg<sup>-1</sup> y 82,2 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente. En *Br*, se detectaron los cuatro elementos en órganos aéreos, registrándose una mayor concentración de Zn de en el tratamiento con enmiendas (181,7 mg kg<sup>-1</sup> con enmiendas y 65,2 mg kg<sup>-1</sup> referencia). En las raíces sólo se detectó Zn en el tratamiento con enmiendas (293,8 mg kg<sup>-1</sup>). Las concentraciones de los cuatro elementos fueron detectadas en los órganos aéreos de *Pt*, registrándose diferencias significativas (p<0,01), siendo el As el más aumentado, 15 veces más respecto a lo acumulado en la referencia. En *Pf* el As estuvo 15 veces por encima de lo registrado en la referencia. En raíces se detectaron concentraciones de 23 veces más de As respecto a la referencia, siendo este el elemento más acumulado por esta especie. A pesar de la baja biodisponibilidad de metal(oid)es por la aplicación de las enmiendas, se observaron concentraciones de 723,1 mg kg<sup>-1</sup> de As en *Pf*, 667,6 mg kg<sup>-1</sup> de Zn en *Pt*, 129,7 y 67,0 mg kg<sup>-1</sup> de Cu y Cd respectivamente, en *Pf*. Estos resultados resaltan la eficiencia bioacumuladora de las especies nativas y la importancia del uso de enmiendas para asegurar la supervivencia de los individuos en suelos contaminados.

<sup>1</sup>Zulfiqar, U et al.2019. Lead toxicity in plants. J environ. manag. 250, 109557. <sup>2</sup>Heredia, B. et al.2022. Phytoextraction of Cu, Cd, Zn and As in four shrubs and trees. Chem. 308, 136146. <sup>3</sup>Ahmad, M. et al. 2012. Immobilization of lead in a Korean military shooting range soil using eggshell waste: an integrated mechanistic approach. Journal of hazardous materials 209, 392-401. <sup>4</sup>Martínez, A. et al. 2018. Selenium analysis by an integrated microwave digestion-needle trap device with hydride sorption on carbon nanotubes and electrothermal atomic absorption spectrometry determination. Spectrochim. 140, 22-28. <sup>5</sup>USEPA, 1998. Standard Elutriate Preparation. Guidance for performing Tier II Evaluations.

## Determinación de actividad antioxidante de compuestos de coordinación formados por un ligando de origen vegetal con metales de transición.

**Camila Hernández Leal<sup>a</sup>, María Luciana Britos<sup>a</sup>, Ramón Farfán<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>: Universidad Nacional de Salta, Salta Capital, Salta, Argentina.

\*email: lic.camilahernandez@gmail.com

La obtención de nuevos compuestos de coordinación con metales de transición que poseen características bioinorgánicas y ligados de origen natural, nos lleva a estudiar sus características biológicas para su posible aplicación en la industria. En el grupo de trabajo se sintetizaron compuestos empleando como ligando principal el Lapachol (HLap), un producto natural extraído de la madera del árbol de lapacho (*Tabebuia avellanedae*), de fórmula química [2-hidroxi-3(3-metil-2-butenil)-1,4-naftoquinona]. El objetivo de este trabajo fue determinar cualitativa y cuantitativamente la actividad antioxidante (AA) de compuestos de coordinación sintetizados con lapachol y diferentes metales de transición.

Experimentalmente para estudiar la capacidad del antioxidante se emplearon métodos indirectos que utilizan como reactivos el DPPH (1-1-Difenil-2- Picrilhidrazilo) y el ABTS (ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin)-6-sulfónico). Estos dos métodos se fundamentan en la estabilización de radicales libres metaestables que presentan una fuerte coloración en el espectro visible y al reaccionar con un antioxidante esta variación de color puede ser detectada y medida por espectrofotometría UV-visible. Se prepararon diluciones de las muestras en concentraciones de 10 a 150 mg/L y los compuestos analizados fueron lapachol (HLap), su sal sódica (Na-Lap) y compuestos de coordinación de lapachol con Zn (1), Mn (2), Co (3) y Ni (4). Primeramente se determinó el tiempo de reacción necesario en cada método, para esto se siguió la cinética de reacción midiendo la absorbancia de una solución de lapachol en etanol con los diferentes reactivos, obteniendo un tiempo de reacción de una hora para el ABTS y 10 min para el DPPH. Luego se determinó para todos los compuestos el porcentaje de inhibición (%I), un parámetro que representa la AA; en función del método.

Para el método de ABTS los %I aumentaron a medida que aumento la concentración alcanzando valores del 80 al 98% para las concentraciones más altas de los compuestos de coordinación (2), (3) y (4) y la sal de Na-Lap, lo que no se observó para el lapachol puro. Con este método se podría afirmar que los compuestos sintetizados presentan actividad antioxidante y esta podría deberse principalmente por el anión lapacholato ( $Lap^-$ ).

Para el método del DPPH no se observó variación en los %I, encontrándose la dificultad de que el reactivo absorbía a la misma longitud de onda que los compuestos (510-515 nm), por lo que este método fue descartado.

Para cuantificar la actividad antioxidante se utilizó una curva de calibración de patrón de TROLOX para así determinar dicha actividad como capacidad antioxidante equivalente al TROLOX (TEAC).

### Bibliografía:

Kuskoski, E. M., Asuero, A. G., Troncoso, A. M., Mancini-Filho, J., & Fett, R. (2005). Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 25(4), 726–732

Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 28(1), 25–30

## Tuberculosis bovina, métodos sensibles para la detección de *Mycobacterium bovis* a partir de leche de tambo

Milagros G. Nisola<sup>a</sup>, Gisel E. Wagner<sup>a</sup>, Silvina V. Kergaravat<sup>a</sup>, Silvia N. Fabiano<sup>a</sup>,  
Adriana R. Soutullo<sup>b</sup>, Silvia R. Hernández<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratorio de Sensores y Biosensores, Facultad de Bioquímica y Cs. Bs. UNL, Santa Fe, Argentina, S3000

<sup>b</sup> Laboratorio de Inmunología Experimental, Facultad de Bioquímica y Cs. Bs. UNL, Santa Fe, Argentina S3000

\* e-mail: shernand@fbc.unl.edu.ar

**Problemática.** La tuberculosis bovina, transmitida por el *M. bovis*, puede afectar y provocar tuberculosis tanto a trabajadores rurales, personas inmunodeprimidas como a personas de grupos etarios extremos<sup>1</sup>. Su diagnóstico precoz, contribuiría a la Salud Pública, evitaría pérdidas económicas agropecuarias y favorecería la erradicación de esta zoonosis.

**Objetivos.** Desarrollar métodos diagnósticos rápidos basados en la amplificación selectiva de la secuencia de inserción *IS6110*<sup>2</sup>, presente en el *M. bovis*, por PCR a partir de muestras de leche, determinando los amplicones en formatos ELISA con detección tanto electroquímica como óptica.

**Materiales y Metodología.** Leches de tanques (~ 500 mL), se recolectaron, transportaron e inactivaron. Luego, a partir de 150 mL se procedió a la extracción y purificación del ADN con el método fenol/cloroformo/isoamílico. Corroborada su pureza y concentración, por lecturas de absorbancia a 260 nm y a 280 nm, se procedió a la resuspensión del ADN en agua libre de RNAsa. La "PCR-ELISA" realizada usa dos cebadores estratégicamente marcados, para obtener amplicones marcados en sus extremos opuestos, con biotina (B) y con digoxigenina (DIG). La PCR se realizó con un volumen de 50 µL, conteniendo 2 µL de solución de ADN purificado, dNTPS (1 mM), MgCl<sub>2</sub> (0,2 mM), enzima Taq (0,025 U mL<sup>-1</sup>) y los cebadores (3 µg mL<sup>-1</sup>). Se usaron Controles (+) y (-) y todos los parámetros fueron previamente optimizados<sup>3</sup>. Para el ELISA, los amplicones reaccionan, por el extremo de B libre, con la estreptavidina inmovilizada en SPE (*screenprinted electrode, DropSens-DRP 110 STR*) o en partículas paramagnéticas (Ø 1 µm, *Dynabeads®MyOne™*). El extremo con DIG libre es reconocido por un anticuerpo anti-DIG (0,1 U mL<sup>-1</sup>) marcado con enzima Peroxidasa (HRP), que, por adición de sustratos, desencadena la reacción enzimática. Sus productos generan una respuesta eléctrica (obtenida por voltametría de onda cuadrada) u óptica (obtenida por espectroscopia de absorción molecular en placas de microtitulación), proporcional a los amplicones y evidenciando la presencia de *M. bovis*.

**Resultados.** Los límites de detección alcanzados para los métodos con detección electroquímica y óptica fueron 0.8 y 1.6 pg de ADN, respectivamente y representan entre 5 a 10 bacterias por ensayo o muestra. Estos valores son menores al obtenido por el método basado en PCR tradicional que fue de 80 pg / muestra. Procesando muestras controles (+) y (-) y en función de un índice de positividad (IP%), se clasificaron 13 muestras.

**Conclusiones.** Estos métodos representan un avance tecnológico para el análisis de un mayor nº de muestras en menos tiempo; además, por presentar mayores sensibilidades analíticas y diagnósticas, serían útiles para localizar rodeos infectados que dan pruebas de tuberculosis intradérmicas negativas y/o de animales anérgicos.

<sup>1</sup> Bloom BR, Murray CJL, Tuberculosis: commentary on an re-emergent killer, Science 257 (1992) 1055.

<sup>2</sup> Ramos D, Silva P, Dellagostin O, Brazilian J. of Microbiol. 45(2) (2014) 365.

<sup>3</sup> Cislighi A, Desarrollo y validación de una técnica ELISA-PCR para la detección de *Mycobacterium bovis* en muestras bovinas (2017) Facultad de Bioquímica y Cs. Bs. UNL.

Agradecimiento: Proyecto CAI+D 2020 código PI 50520190100130LI (UNL)

## Interacción y cuantificación del bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio en presencia de *p*-tert-butiltiacalix[4]areno

**Hector Hernán Hernández Zarta**<sup>a,b</sup>, **Alicia Viviana Veglia**<sup>a,b\*</sup>.

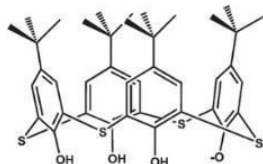
<sup>a</sup> Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Orgánica. Haya de la Torre y Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina, X5000HUA.

<sup>b</sup> Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba, INFIQC-CONICET

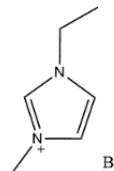
\* e-mail: aveglia@unc.edu.ar

Los líquidos iónicos (**LI**) son sales líquidas a temperatura ambiente que exhiben propiedades únicas debido a su estructura iónica. Su baja volatilidad y alta estabilidad térmica y química hacen que los **LI** sean ideales para aplicaciones en la industria química, farmacéutica y electroquímica.<sup>1</sup> La cuantificación precisa de los **LI** es esencial para comprender su comportamiento y optimizar su rendimiento en estas aplicaciones, lo que resalta la necesidad de desarrollar métodos analíticos para su detección y cuantificación, dado que muchas de estas sustancias carecen de absorción UV-Visible.

Por otro lado, los macrociclos han sido utilizados en nuestro laboratorio como quimiosensores, un ejemplo de ellos son los tiacalixarenos. Estos compuestos se componen de unidades fenólicas unidas por puentes sulfuro en las posiciones 2 y 6,<sup>2</sup> sin embargo, necesitan un medio orgánico para su solubilización como cloroformo, y en bajas concentraciones pueden diluirse en mezclas de etanol/agua con una proporción elevada de alcohol. Por lo tanto, es primordial encontrar reemplazos parciales o totales del solvente orgánico con el objetivo de desarrollar métodos analíticos más sensibles e incluso más sustentables.



**Fig 1.** Estructura de TCA4 a pH: 6.000



**Fig 2.** Estructura de EMImBr.

En este trabajo se estudió la influencia del **LI** bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio (**EMImBr**) en las propiedades espectroscópicas de absorción UV-Visible y de fluorescencia del macrociclo *p*-tert-butiltiacalix[4]areno (**TCA4**). La metodología de solubilización del macrociclo se optimizó por medio del diseño de experimentos (**DOE**) de mezclas usando Design Expert 13.

Se observó que la absorbancia, respuesta del **DOE** de mezclas, tiene un comportamiento cúbico en función de etanol, agua y **LI**, obteniendo el punto óptimo de solubilización del **TCA4** en la proporción de etanol/agua (65/35) %V/V (pH= 6,000 y 25,0 °C). La adición o no de líquido iónico no muestra diferencias significativas en el UV-Visible. Por lo contrario, la adición de **EMImBr** produjo una disminución significativa en la emisión de fluorescencia de **TCA4**. La constante de quenching de Stern-Volmer fue igual a  $(2.98 \pm 0,09) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  (25,0 °C y  $\lambda_{exc}$ : 301,0 nm) indicando la formación de un complejo no fluorescente en el estado basal. Esta constante representa la sensibilidad de calibración para el **EMImBr**, con un LOD igual a  $(19.2 \pm 0.6) \mu\text{M}$ .

En conclusión, se optimizó el protocolo procedimental disminuyendo 10 % el contenido de etanol para **TCA4**, con mejora del LOD para **EMImBr**, comparado con otros reportados.<sup>3</sup>

Es destacable la importancia de emplear este sistema supramolecular como herramienta analítica, mediante un método espectroscópico sencillo y optimizado, para la detección y cuantificación indirecta del compuesto **EMImBr**.

<sup>1</sup> Hallett, J. P; Welton, T; Chem. Rev. (2011) 111, 3508.

<sup>2</sup> Norahashi, N.M.; Narumi, F; Iki, N; Hattori, T; Miyano, S; Chem. Rev. (2006), 106, 5291–5316.

<sup>3</sup> Cappelletti, A; Machado, N.D; Veglia, A.V; Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 244 (2021) 118840.



## Uso de técnicas analíticas no invasivas para el estudio de la elaboración del tinte de guayacán (*Caesalpinia paraguariensis*)

Anahí N. Herrera Cano<sup>a\*</sup>, Marta Maier<sup>b,c</sup>, María Eugenia Suárez<sup>a</sup>, Eugenia Tomasini<sup>b</sup>

<sup>a</sup> INMIBO-CONICET. Grupo de Etnobiología. Departamento de Biodiversidad y Biología Experimental. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, 1428.

<sup>b</sup> CONICET. Centro de Investigación en Arte, Materia y Cultura. IIAC. Universidad Nacional de Tres de Febrero. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, 1104.

<sup>c</sup> UMYMFOR-CONICET. Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, 1428.

\* e-mail: cano.anahi@gmail.com

El estudio de los criterios que distintas culturas aplican al momento de seleccionar recursos naturales para distintos fines es uno de los temas de interés de la etnobiología. Para esto, se incorpora muchas veces información química o física que da cuenta de las características y comportamientos de los materiales<sup>1</sup>. Los wichí son un pueblo indígena que habita principalmente en el Chaco centro-occidental argentino. Entre sus bienes patrimoniales destacan los textiles en fibras celulósicas de chágua (*Bromelia hieronymi* y *Bromelia urbaniana*), que son un arte esencialmente femenino. Uno de los tintes naturales históricamente utilizados para colorear de negro es el fruto de guayacán (*Caesalpinia paraguariensis*), compuesto principalmente por taninos hidrolizables, que presenta distintas variantes procedimentales de tinción<sup>2</sup>. A fin de aportar a la comprensión de los criterios wichí sobre selección y forma de uso de distintos materiales. En este trabajo se propuso realizar una primera caracterización de las sustancias colorantes y de las interacciones entre moléculas de fibras, colorantes y mordientes presentes en la tinción de fibras de chágua con fruto de guayacán. Se empleó un enfoque multitécnico que consistió en la obtención de información complementaria por dos técnicas analíticas no invasivas de aplicación directa en sólidos: espectroscopía de fluorescencia de rayos X portátil (FRX) e infrarroja en modo reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). Las mediciones se realizaron en su totalidad sobre muestras reales obtenidas a campo. Existen tres variantes de tinción con este colorante. En la Variante A, el fruto se hierva en un recipiente metálico, extrayéndose el color, y luego las fibras se maceran durante 24hs; se obtiene así una tinción amarillo-amarronada. La Variante B sigue el procedimiento empleado en la Variante A, pero luego se posmordenta con suelo negro de zonas anegadas, lo que da una tinción negra. En la Variante C el fruto se hierva en un recipiente oxidado, luego se lo retira del fuego y se lo deja macerar entre una semana a varios meses, tras lo cual se tiñen los hilos; se obtiene también una tinción negra. Para las tres variantes, por FTIR-ATR se observaron dos bandas diagnósticas de los taninos hidrolizables: 1323 cm<sup>-1</sup> (tensión C-O ésteres fenólicos) y 756 cm<sup>-1</sup> (tensión simétrica del anillo aromático). Por su parte, las variantes B y C exhibieron prominentes picos de Fe por FRX, al igual que la muestra obtenida de suelo negro de ciénaga. En relación con las interacciones colorante-fibra-mordiente, las variantes B y C presentaron cambios en la región de 1770-1450 cm<sup>-1</sup>, en relación con la fibra sin teñir, con la aparición de numerosas bandas de baja intensidad que dan cuenta de adiciones y/o modificaciones en el ambiente de los grupos carbonilo y C-C aromáticos. En particular, se observó la aparición de una banda en torno a 1700cm<sup>-1</sup>, la cual es diagnóstica de los tanatos de hierro. Se concluye que las variantes B y C dan lugar a la formación de tanatos de hierro, de coloración negra, mas no así la Variante A. Se resalta el enfoque multitécnico utilizado, el cual permitió identificar distintos elementos y sustancias sobre muestras reales de composición compleja sin necesidad de extracción, permitiendo obtener información de utilidad para la etnobiología y otras disciplinas enfocadas en el estudio y la preservación del patrimonio biológico y cultural.

<sup>1</sup> Albuquerque UP, Vital Fernandes Cruz da Cunha L, Farias Paiva de Lucena R & Nóbrega Alves RR. Methods and techniques in ethnobiology and ethnoecology, Springer Protocols, 2014.

<sup>2</sup> Herrera Cano AN. Historias del color: un estudio etnobiológico con una caracterización química de la tintorería wichí y pilagá del centro-oeste de Formosa (Argentina), Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2022.

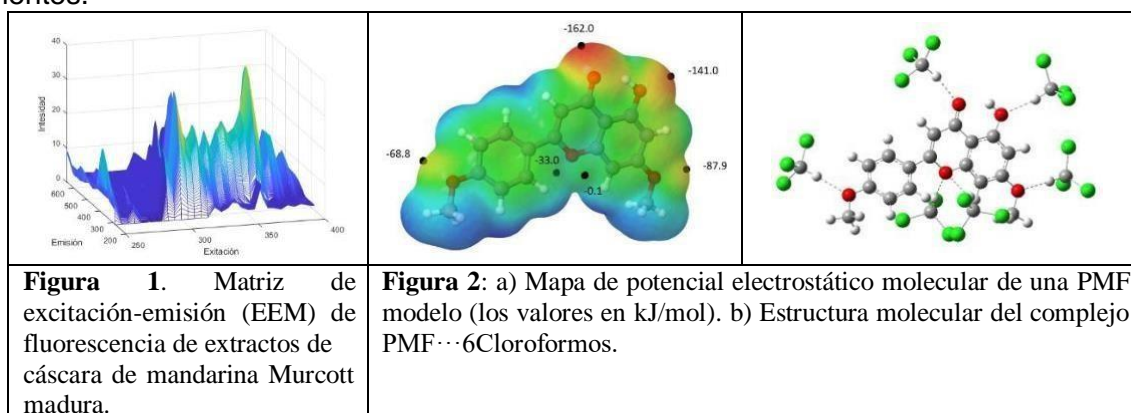
## Determinación espectrofluorométrica de polimetoxiflavonas en extractos clorofórmicos de cáscara de mandarina

Galarza, Carlos A.<sup>a\*</sup>, Hidalgo, Melisa J.<sup>a</sup>, Duarte, Dario J.<sup>a</sup>, Pellerano Roberto G.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino, FaCENA-UNNE, Capital, Corrientes, Argentina, 3400.

\* e-mail: galarza333@gmail.com

El cultivo de cítricos representa una de las actividades productivas más importantes en la provincia de Corrientes. La alta demanda de estas frutas está basada principalmente en su valor nutricional junto a su sabor y aroma característicos, entre otras cualidades. Estos cítricos además contienen compuestos bioactivos de interés que pueden ser útiles en diversos campos, estos compuestos presentan un amplio espectro de actividad biológica.<sup>1</sup> Debido a la relevancia de estos compuestos, en el presente trabajo se realizaron determinaciones espectrofluorométricas sobre extractos clorofórmicos de cáscara de muestras de mandarina Murcott madura producida en la provincia de Corrientes.



En la figura 1 se puede observar una matriz de excitación-emisión (EEM) donde se identificaron los picos de fluorescencia a Ex 370 nm y Em 540 nm que se asociarían con la presencia de polimetoxiflavonas (PMFs). Las PMFs son conocidas como componentes defensivos de las plantas contra patógenos. Los resultados obtenidos concuerdan con los encontrados en mandarina Satsuma cultivada en Japón.<sup>1</sup> Adicionalmente, por técnicas de modelado molecular se explicó adecuadamente el proceso químico de adsorción de las PMFs por parte del cloroformo. Se realizaron cálculos de estructura electrónica para obtener el potencial electrostático molecular (PEM) y la estructura de mínima energía entre una PMF genérica y 6 moléculas de cloroformo. En las figuras 2a y 2b se muestran los resultados, se puede observar que la PMF presenta 6 mínimos en el PEM, los cuales se corresponden con los enlaces de hidrógeno que se forman en el complejo molecular. De esta manera, el PEM predice adecuadamente los sitios de ataque electrofílico en donde se formarán los enlaces de hidrógeno que permitirán la extracción de las PMFs con el cloroformo.

<sup>1</sup>Muharfiz, Al Riza, D. F., Saito, Y., Itakura, K., Kohno, Y., Suzuki, T. & Kondo, N. (2017). Monitoring of fluorescence characteristics of satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Marc.) during the maturation period. *Horticulturae*, 3(4), 51.

## Desarrollo de un novedoso bionanomaterial híbrido para la preconcentración y determinación de Hg en muestras de agua y bebidas analcohólicas

**Ingrassia, E. B.<sup>a</sup>, Fiorentini, E. F.<sup>a</sup>, Escudero, L. B.<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup>Laboratorio de Biotecnología Ambiental (BioTA), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, Mendoza, Argentina, 5500

\* e-mail: letibelescudero@gmail.com; lescudero@mendoza-conicet.gob.ar (Escudero, L.B.)

El Hg causa efectos negativos en la salud de las personas<sup>1</sup>. En bebés y niños genera principalmente una disminución en su coeficiente intelectual y deficiencia en el desarrollo de los sistemas nervioso, respiratorio e inmunológico<sup>2</sup>. Partiendo del hecho de que el Hg no es biodegradable, una vez liberado al medio ambiente, es absorbido por los organismos vivos, biomagnificándose en la cadena alimentaria<sup>3</sup>. Por lo tanto, una vez que el Hg ingresa al suelo y cuerpos de agua, puede llegar fácilmente a los alimentos que se consumen<sup>3</sup>. La determinación de iones metálicos en bebidas analcohólicas es a menudo difícil debido a que se encuentran en niveles traza y ultratrazas. De allí la importancia de las técnicas de preconcentración adecuadas antes de su determinación.

En el presente trabajo, se sintetizó un nuevo bionanomaterial híbrido a partir de células bacterianas del género *Bradyrhizobium* (B) y del nanomaterial óxido de grafeno (GO) para la preconcentración y determinación de trazas de Hg por extracción en fase microsólida dispersiva (D- $\mu$ -SPE) en muestras de agua y bebidas analcohólicas. Se realizó un estudio multivariado para optimizar las condiciones de extracción de Hg utilizando pirrolidinditiocarbamato de amonio (APDC) como agente complejante selectivo. Posteriormente, el Hg se extrajo con 3 mg de B@GO y se retroextrajo con 500  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> 14 mol L<sup>-1</sup> para la posterior detección por espectrometría de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS). Bajo condiciones experimentales optimizadas, se obtuvo una eficiencia de extracción del 98%, un límite de detección de 0.08  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, un factor de preconcentración de 50 y una desviación estándar relativa de 3.5% (a 4  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de Hg, n=10). Además, se evaluó la sostenibilidad del método desarrollado mediante el uso del software Analytical GREENness Calculator (AGREE), obteniendo un grado de verbor de 0,59. Este trabajo reporta la primera aplicación de B@GO para la preconcentración y determinación de trazas y ultratazas de Hg en muestras de agua y bebidas analcohólicas.

<sup>1</sup>Guzzi, G., A. Ronchi, and P. Pigatto, Toxic effects of mercury in humans and mammals. *Chemosphere* (2021) 127990.

<sup>2</sup>de Paiva, E.L., M.A. Morgano, and A.P. Ariseto-Bragotto, Occurrence and determination of inorganic contaminants in baby food and infant formula. *Current Opinion in Food Science* (2019) 60-66.

<sup>3</sup>Keefe, S., et al., Behavior of major and trace elements in a transient surface water/groundwater system following removal of a long-term wastewater treatment facility source. *Science of the total environment* (2019) 867-880.

## Estudio físico-químico de aguas subterráneas usadas para consumo humano

**Jorge Rojas Mercedes<sup>aa</sup>, Corbalán Pablo<sup>a</sup>, Coronel Mónica<sup>a</sup>, Basualdo Daniela<sup>a</sup>, Rondano Karina<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Universidad Nacional de Santiago del Estero, Facultad de Ciencias Forestales, Santiago del Estero, Argentina, 4200

\* e-mail: mechi.jorge@gmail.com

El agua, forma parte del paisaje y de la sociedad, se usa para consumo, actividades recreativas y culturales. Hoy, constituye un recurso escaso y puede encontrarse contaminado por la acción del hombre. La provincia de Santiago del Estero, Argentina, posee un clima continental, cálido, correspondiente al de regiones subtropicales. Sus aguas subterráneas cumplen un rol importante y vital en zonas rurales, ya que son utilizadas para consumo humano. Sin embargo, las aguas subterráneas de diversas zonas del interior de la provincia presentan analitos químicos en concentraciones elevadas, en forma natural; lo que constituye un factor perjudicial para la salud de los pobladores, además de generar un importante impacto ambiental<sup>1</sup>.

El área de estudio seleccionado para este trabajo es una región del departamento Banda de la provincia de Santiago del Estero. El objetivo general se basa en el análisis físico-químico de muestras de aguas subterráneas sin potabilizar; con el fin de determinar la calidad de este bien, utilizado para consumo humano como animal.

Se recolectaron 15 muestras de agua de pozos de viviendas, en el mes de octubre. Los parámetros analizados son: temperatura del agua, profundidad de pozos, pH, alcalinidad, sólidos totales (STD), cloruros, dureza, sulfatos, fluoruro y arsénico. Para pH y STD se usó un multímetro Water Meter 850081, Spers scientific. Alcalinidad se determinó por el método volumétrico con HCl y cloruros por el método de Mohr. Dureza se analizó por complejometría y sulfatos por el método turbidimétrico. Fluoruro se determinó por espectrofotometría molecular y arsénico por absorción atómica.

La temperatura promedio de las muestras fue de 22°C, y la temperatura ambiental media fue de 24°C. El rango de profundidad de los pozos osciló entre 8 y 15 m. El pH promedio presentó un intervalo de 6,98 y 8,02, por lo que todas las muestras estuvieron dentro del rango exigido por el Código Alimentario Argentino<sup>2</sup> para aguas potables (6,50-8,50). Los valores de alcalinidad, STD, cloruros, dureza y sulfatos de todas las muestras no superaron los límites máximos establecidos por el CAA.

El rango de fluoruro de las muestras fue de 0,43 y 0,96 mg.L<sup>-1</sup>. Teniendo en cuenta el intervalo de concentración mínima y máxima establecido por el CAA para la temperatura media ambiental de la zona (0,70 a 1,00 mg.L<sup>-1</sup>)<sup>3</sup>, se determinó que 5 muestras presentan un déficit de fluoruro ya que no alcanzan el valor mínimo de 0,70 mg.L<sup>-1</sup>.

Considerando el valor máximo de arsénico para aguas de consumo humano establecido por el CAA<sup>2,3</sup> de 10 ug.L<sup>-1</sup>, se determinó que 5 muestras presentaron concentraciones en el límite, otras 5 lo superaron y una sobrepasó los 50 ug.L<sup>-1</sup>. Las restantes tienen bajísimos valores de arsénico. De acuerdo a este análisis, se podría establecer que el área de estudio presenta una seria problemática de contaminación con arsénico, lo que impacta negativamente no solo en la salud de los habitantes sino también en el ambiente.

<sup>1</sup>Basualdo D, Rondano K, Corvalán A, Gerez M, *Argentina y Ambiente - Ambiente y Desarrollo desde una Perspectiva Territorial* (2019) 583-585.

<sup>2</sup>Código Alimentario Argentino, Capítulo XII: Aguas (2017).

<sup>3</sup>Rondano Gómez K, López Pasquali CE, Paniagua González G, Fernández Hernando P, Garcinuño Martínez RM, *Geoscience Frontiers* 11, (2020) 2197-2205.

## Determinación de arsénico en agua de pozo en la provincia de Entre Ríos.

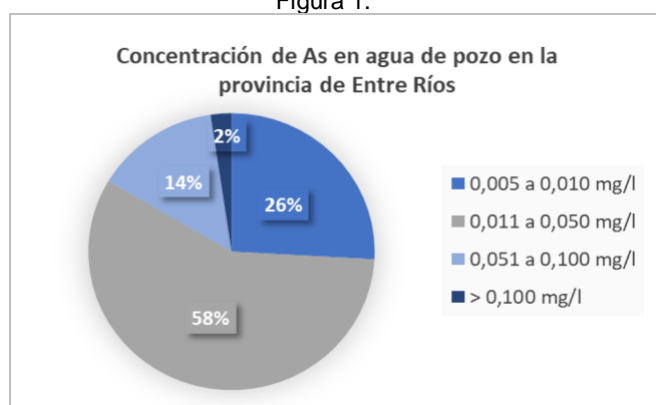
**Lic. M. Avelén Larrivey\***, Lic. Mariana Trossero

INTI Centro Oriental, Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina, E3260JIA

\* malarrivey@inti.gob.ar

La presencia de arsénico (As) en el agua de bebida representa un serio problema, dada las implicancias sobre la salud ampliamente descriptas en la literatura, que van desde lesiones en la piel hasta cánceres dérmicos y de órganos internos<sup>1</sup>. En Argentina, si bien hay información de los niveles de arsénico en muchas de sus provincias, no existe a la fecha información concreta de los valores en agua de pozo en la provincia de Entre Ríos. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido un límite máximo de 0,01 mg/l de arsénico en el agua potable<sup>2</sup>. En Argentina, el Código Alimentario Argentino también establece un límite máximo de 0,01 mg/l de arsénico en el agua potable destinada al consumo humano, con la consideración de que, en aquellas regiones del país con suelos de alto contenido de arsénico, la autoridad sanitaria competente podrá admitir valores mayores a 0,01 mg/l con un límite máximo de 0,05 mg/l<sup>3</sup>. El objetivo de este trabajo fue realizar el análisis de arsénico en muestras de agua de pozo de la provincia de Entre Ríos, con la finalidad de contar con una base de información confiable. Las muestras fueron analizadas empleando la técnica de espectrometría de absorción atómica con horno de grafito. Del total de las aguas de pozo analizadas, se seleccionaron aquellas cuyos resultados fueron mayores a 0,005mg/l (n=85). Las muestras se corresponden a 14 localidades que pertenecen a 8 departamentos de Entre Ríos, evaluadas en un período de tiempo comprendido entre septiembre de 2014 y abril de 2023. Del total de 85 muestras contempladas, el 26% (n=22) presentó resultados entre 0,005 y 0,010 mg/l, el 58% (n=49) corresponde a muestras con resultados comprendidos entre 0,011 y 0,050 mg/l, el 14% (n=12) tuvo concentraciones entre 0,051 y 0,100 mg/l y el 2% (n=2) presentó concentraciones mayores a 0,100 mg/l (Figura 1). Con estos datos se deja evidencia de que en la provincia de Entre Ríos hay pozos con concentraciones de arsénico superiores a los límites establecidos por la legislación vigente y las recomendaciones de la OMS y, de esta manera, se sientan las bases para realizar estudios en mayor profundidad que permitan evaluar la calidad del agua a la que accede parte de la población de la provincia y, a la vez, contemplar la gestión de soluciones de remediación de arsénico en los casos que sea necesario.

Figura 1.



<sup>1</sup> Arsénico en agua, informe final. 31 de julio de 2018. Grupo ad hoc arsénico en agua. Red de Seguridad Alimentaria Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

<sup>2</sup> World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Table 8.9 Guideline values for naturally occurring chemicals that are of health significance in drinking-water. (2022)

<sup>3</sup> Código Alimentario Argentino. Capítulo XII - Bebidas hídricas, agua y agua gasificada, art 982.

## Espectroscopia de Fluorescencia de mieles de abejas nativas producidas en la región Nordeste Argentina

**Lezcano CA<sup>a\*</sup>, Paolo RA<sup>a</sup>, Fechner DC<sup>a</sup>, Hidalgo MJ<sup>a</sup>, Pellerano R<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA – NEA), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste. Av. Libertad 5460. Capital, Corrientes, Argentina, 3400

\* e-mail: clezcano@exa.unne.edu.ar

En el año 2019 el CAA incorporó a la miel de Yateí definiéndola en el artículo 783 bis como: “Se entiende por MIEL DE YATEÍ, el producto elaborado por abejas nativas sin aguijón (*Tetragonisca fiebrigii*) derivado de la succión del néctar de las flores, que es transformado, combinado con sustancias específicas propias de las abejas, almacenado y madurado en potes dentro de las colonias”. Este producto es considerado un agente nutracéutico, compuesto de azúcares, proteínas, lípidos y una mezcla compleja de componentes menores como aminoácidos, ácidos orgánicos, minerales, enzimas, vitaminas, flavonoides y otros fitoquímicos. A diferencia de la miel de abejas (*Apis mellifera*) comúnmente consumida esta miel es valorada principalmente por sus propiedades medicinales en la cultura popular argentina y de otras regiones, resultando de interés su identificación y diferenciación de otros productos de características macroscópicas y organolépticas similares, que pueden utilizarse para adulterar este producto. Habitualmente, el análisis palinológico de mieles es considerado como el método de referencia para establecer la identidad de las mieles, sin embargo, esta metodología requiere de recursos humanos capacitados a la vez que presenta dificultades para ser aplicado a conjuntos de numerosas muestras. En este contexto, el uso de la espectroscopia de fluorescencia molecular viene en continuo crecimiento, dado su bajo costo, rapidez y alta sensibilidad para caracterizar las muestras. Sin embargo, las respuestas analíticas generadas por estos métodos requieren del tratamiento quimiométrico para resultar útiles con el objeto de generar modelos de autenticación de mieles. En este trabajo se determinaron las matrices de excitación emisión (EEM) de muestras de miel de abejas y miel de yateí provistas por sus productores, se incluyeron también muestras de alimento a base de miel comercial compuestos por mezclas de jarabe de alta fructosa y miel de abejas, con el objeto de caracterizar sus respuestas fluorescentes a la vez que estudiar la posibilidad de elaborar modelos de autenticación de mieles de Yateí en base a su origen geográfico y/o especie que la produce. Se analizaron un total de 86 muestras de miel de abejas y de Yateí provistas por productores de diferentes cuencas mieleras de las provincias de Formosa, Santiago del Estero, Corrientes y Misiones, a la vez que se adquirieron muestras comerciales de alimento a base de miel en comercios de la ciudad de Corrientes Capital. Las determinaciones se realizaron en un Espectrómetro de fluorescencia marca FluoroMate FS-2, en rangos de excitación de 250 a 500 nm, paso 5 nm y emisión de 280 a 650 nm, paso 1 nm. Una vez obtenidas las EEMs las mismas fueron procesadas utilizando una subrutina del programa Matlab (Mathworks<sup>®</sup>), para extraer los efectos dispersivos presentes en las mismas (Rayleigh 1 y 2), logrando de esa manera observarse la respuesta fluorescente de varias sustancias presentes en las mieles, que pudieron interpretarse según información disponible en la bibliografía, tales como, compuestos fenólicos (ex: 265-335 nm, em: 358-426 nm), riboflavina (450/550 nm), los aminoácidos aromáticos (275/343 nm)<sup>1-2</sup>. La información generada indica la presencia de patrones en la concentración y presencia de estas sustancias en las distintas muestras de acuerdo con su origen geográfico y/o especie productora, que resultan útiles para la aplicación de metodologías quimiométricas de reconocimiento de patrones.

<sup>1</sup>Lenhardt L, Bro R, Zekovic I, Dramicanin T, Dramicanin MD. Food Control 175 (2015) 284-291.

<sup>2</sup>Mehretie S, Firmanda Al Riza D, Yoshito S, Kondo N. Food Control 84 (2018) 83-88

## Predicción del contenido de carbohidratos mediante espectroscopía del infrarrojo cercano durante la fermentación de mostos de manzanas

**Lezcano César<sup>a\*</sup>, Rocha-Parra Diego<sup>b,c</sup>, Laiglecia Juan<sup>b,c</sup>, Martínez Ramón<sup>b,c</sup>,  
Fechner Diana<sup>a,b,c</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA), UNNE-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Corrientes, Argentina, CP 3400

<sup>b</sup> Centro de Investigación y Transferencia de Rio Negro - CONICET, Planta Piloto de alimentos Sociales (UNRN), Villa Regina, Rio Negro, Argentina, CP 8336.

<sup>c</sup> Universidad Nacional de Rio Negro, Planta Piloto de alimentos Sociales (UNRN), Villa Regina, Rio Negro, Argentina, CP 8336.

\* e-mail: clezcano@exa.unne.edu.ar

La sidra es una bebida alcohólica producida por la fermentación del mosto de manzana, obtenido de la molienda y el prensado de frutas frescas, sanas y limpias. Al subproducto generado de este proceso se lo conoce como Orujo de Manzana (OM), y es fuente de azúcares, fibras, polifenoles y otros compuestos de interés.

El objetivo del presente trabajo es obtener modelos de predicción del contenido de azúcares en mostos mediante regresión quimiométrica al relacionar los espectros NIR (análisis de espectroscopia del infrarrojo cercano) con cuantificaciones por HPLC-RID como método de referencia.

Se trabajó con muestras diarias obtenidas de tanques fermentativos a escala piloto de mostos de manzana de la variedad *Granny Smith* sin y con agregado de OM hasta el final de la fermentación para la obtención del caldo de sidra de manzana. A cada muestra se le midió el espectro NIR en espectrómetro Luminar 5030 en un rango de longitud de onda que va desde 1100 a 2300 nm (donde aparecen el primer y segundo sobretono de los grupos funcionales de los azúcares). Y se cuantificó el contenido de fructosa, glucosa y sacarosa mediante HPLC-RID<sup>1</sup>. La regresión quimiométrica del contenido de azúcares fermentables se realizó por medio de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS)<sup>2</sup> utilizando el software Matlab, encontrando concordancia para modelos lineales con validación cruzada en cada sistema con resultados aceptables. Los modelos y la linealidad mejoraron seleccionando el rango de 1640 a 1820 nm utilizando el toolbox iPLS (interval PLS), obteniendo valores de  $r^2$  entre 0,82 a 0,96 para ambos sistemas; y valores de RMSE (raíz cuadrada del error cuadrado medio) entre 1,3642 y 5,3885 en la predicción del contenido de azúcares fermentables, glucosa y fructosa. Finalmente, los resultados obtenidos se respaldaron mediante las regiones de elipses de predicción conjunta (EJCR) mostrando una buena concordancia entre los valores de predicción y teóricos cuando se trabaja con muestras de validación externas.

Por lo tanto, se concluye que el contenido de glucosa y fructosa pueden predecirse midiendo el espectro NIR, a través de los modelos lineales generados para los respectivos sistemas de fermentación (sin/con orujo), permitiendo obtener parámetros claves del proceso fermentativo usando una técnica que evita el consumo de reactivos costosos, equipos sofisticados y reduce los tiempos de análisis, factor determinante para la toma de decisiones en los sectores de producción.

<sup>1</sup>Da Costa MP, Frasao BDS, Lima BRC, Rodrigues BL & Junior CAC, Talanta, 152 (2016) 162.

<sup>2</sup>Wold S, Sjöström M & Eriksson L, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 58 (2001) 109.

## Determinación de metales y metaloides en aguas superficiales de la Base Primavera, Antártida.

**Londonio A.<sup>a,\*</sup>, Palatnik J.<sup>a</sup>, Salomone V.N.<sup>b,c</sup>, Quiroga M.V.<sup>c,d</sup>, Smichowski P.<sup>a,c</sup>,  
Libertelli M.<sup>e</sup>, Casa V.<sup>b,c</sup>, Mataloni G.<sup>b,c</sup>**

<sup>a</sup> Gerencia Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Pcia Buenos Aires, Argentina

<sup>b</sup> IIIA-UNSAM-CONICET, Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, San Martín, Pcia Buenos Aires, Argentina

<sup>c</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina

<sup>d</sup> Instituto Tecnológico de Chascomús (UNSAM-CONICET); Escuela de Bio y Nanotecnologías (UNSAM), Chascomús (B7130), Provincia de Buenos Aires, Argentina

<sup>e</sup> Instituto Antártico Argentino, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina

\* e-mail: alondonio@cnea.gov.ar

La Antártida puede considerarse como el último continente prístino, efectivamente aislado del resto del mundo por circulaciones tanto oceánicas como atmosféricas. A pesar de esto, la presencia humana en la Antártida ha aumentado gradualmente desde el siglo XX a través de la instalación de bases científicas, permanentes o estacionales, en todo el continente antártico y se complementa con un número creciente de turistas año a año.

Por este motivo, el Protocolo al Tratado Antártico sobre Protección del Medio Ambiente<sup>1</sup>, también conocido como Protocolo de Madrid, establece regulaciones estrictas para minimizar la producción y asegurar la evacuación de los desechos del continente.

La Base Antártica Primavera es una base estacional que se ubica en la Península Antártica, contigua a la Zona Antártica Especialmente Protegida (ZAEP) N°134 "Punta Cierva". El objetivo del presente trabajo fue evaluar los niveles de concentración de metales y metaloides en diferentes cuerpos de agua superficiales, tanto dentro del área de la Base como en la ZAEP. El muestreo se realizó durante la Campaña Antártica de Verano 21/22 (se seleccionaron 5 puntos en la Base y 10 en la ZAEP) en 2 tiempos: febrero (arribo a la Base) y marzo (previo al repliegue de la Base).

Se determinaron los niveles de concentración de los siguientes metales y metaloides en muestras de agua colectadas: Ag, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V y Zn. Las muestras se analizaron por espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

En términos generales, las muestras correspondientes al tiempo final registraron valores mayores de As, B, Ba, Cu, Fe, Mn, Pb, Se, V y Zn.

Al tiempo inicial, los niveles de concentración de todos los elementos eran mayores dentro de la Base, en cambio al tiempo final, se observaron mayores concentraciones para Cu, Fe, Mn y Zn en puntos ubicados en la ZAEP. Para evaluar posibles causas de estas variaciones se debe tener en cuenta tanto la actividad humana como la presencia de una gran colonia de pingüinos en época de cría, sumado a que fue una temporada de sequía. Se pudieron encontrar algunas correlaciones entre elementos, por ejemplo, As-Se, Pb-Ba, Cd-Zn y Pb-Fe, en algunos casos con mejor correlación ( $R^2 > 0,9$ ) para los puntos de la ZAEP.

Dentro de la Base, se observó una variación en los valores de metales entre los sitios, debido probablemente al uso al cual se destina cada sector, por ejemplo, se observan mayores valores de Ba, Cu, Pb y V en los sitios cercanos a la playa de acumulación de tanques de combustible y concentraciones mayores de B, Mo y Sb en sitios cercanos a un baño exterior, con alto tránsito.

<sup>1</sup> <https://www.ats.aq/e/protocol.html>



## **Novedoso tratamiento en muestra de minerales refractarios con preg-robbing mediante microondas para una óptima cuantificación de oro por lixiviación.**

**Lopez, A.<sup>a</sup>, Bazan, V.<sup>a</sup>, Maratta, A.<sup>a</sup>, Villafañe, G.<sup>a</sup>, Vega, M.<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> CONICET, IIM, F.I. UNSJ. Av. Libertador General San Martín 1109 (O) Capital, San Juan, Argentina

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias Básicas, FFHA, Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador San Martín 1109-oeste, San Juan, Argentina

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

En el ámbito de la minería de oro, los minerales refractarios representan un desafío debido a subaja extracción de oro, atribuida al efecto preg-robbing<sup>1</sup>, que involucra la adsorción de complejos de oro-cianuro durante la lixiviación. Este efecto está relacionado con la presencia de material carbonáceo en el mineral. Se ha investigado el uso de microondas como una alternativa para superar este problema. La interacción de microondas con minerales refractarios es poco comprendida pero prometedora. Este estudio se basa en investigaciones previas que mostraron que el calentamiento por microondas eliminó el carbono orgánico y mejoró la recuperación de oro. Se trabajó con dos muestras refractarias con preg-robbing, una con denominación Santiago (Stgo) y otra con denominación MO-UG. Se realizó un análisis químico para determinar la composición de las muestras. Se preparó una porción para análisis de mineral en donde se determina los elementos Au, Ag, C Total, y C Orgánico.

Los análisis de Au y Ag se realizaron mediante el método de Fire Assay mientras que los análisis de metales se realizaron por digestión ácida y posterior lectura por absorción atómica, Perkin Elmer PinAcle 900T. Con respecto al C, el analito se analiza, por su producto de descomposición que se volatiliza a una temperatura adecuada, se pesa el residuo y por diferencia se determina el peso del carbono. Luego, se someten ambas muestras al tratamiento con Microondas (MO) en crisoles de teflón la muestra tratada fue de 10 gr con una relación de 10/1 (S/L) de H<sub>2</sub>O. Las muestras fueron sometidas a diferentes variables operativas dentro del microondas como tiempo de exposición 5 a 30 minutos y potencia en Watt de 90 a 900W. Posteriormente, se llevó a cabo la lixiviación con cianuro y se analizó la recuperación de oro y plata mediante lectura directa por absorción atómica, Perkin Elmer PinAcle 900T. Y los sólidos se analizaron para realizar el balance metalúrgico mediante el método Fire Assay.

Los resultados del tratamiento térmico mostraron un aumento de temperatura lineal con la potencia de microondas, alcanzando un límite. Se identificaron condiciones óptimas para el tratamiento en ambas muestras. Después del tratamiento de microondas, se observó un aumento significativo en la recuperación de oro en ambas muestras, aunque no alcanzó la recuperación óptima.

La oxidación por tostación se considera eficaz para eliminar el carbono en minerales de oro carbonoso. Sin embargo, en este estudio, el tratamiento con microondas generó microfisuras en lugar de una reacción química de oxidación del carbono. No se alcanzó la temperatura óptima para la oxidación. Se sugiere la adición de reactivos químicos para promover la oxidación en investigaciones futuras.

El tratamiento con microondas mejoró significativamente la recuperación de oro en muestras refractarias con preg-robbing. Sin embargo, no se alcanzó la máxima recuperación debido a la falta de temperatura suficiente para la oxidación del carbono<sup>2</sup>. Se recomienda explorar la adición de reactivos químicos para generar una reacción exotérmica y alcanzar la temperatura óptima. Además, se concluye que el aumento de la recuperación se debe a las microfisuras generadas por el tratamiento de microondas en la superficie del mineral.

<sup>1</sup> W. S. Ng, Q. Wang, and M. Chen, "A review of Preg-robbing and the impact of chloride ions in the pressure oxidation of double refractory ores," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, pp. 1-28, 2020.

<sup>2</sup> Hanxin Xiao, et al. Zaizheng Dong, Accelerating the decarbonization of carbonaceous gold ore by suspension oxidation roasting towards the improvement of gold leaching efficiency, *Advanced Powder Technology*, Volume 33, Issue 11, 2022

## Evaluación de la influencia de la polaridad de sistemas eutécticos en la solubilidad de fármacos

**Anabela Lorenzetti<sup>a\*</sup>, Claus Samuelsen Lucea<sup>a</sup>, Verónica Feaño<sup>a</sup>, María Fernanda Silva<sup>b</sup>, Federico Gomez<sup>b</sup>, Claudia Domini<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000.

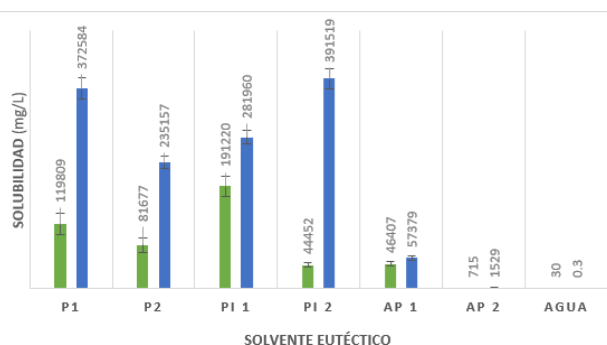
<sup>b</sup> Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM-CONICET) Facultad de Ciencias Agrarias Universidad Nacional de Cuyo, Chacras Coria, Mendoza, Argentina, 5500.

\* e-mail: anabela.lorenzetti@gmail.com

En el proceso de descubrimiento y desarrollo de fármacos, la tasa de solubilidad o disolución acuosa posee un rol muy importante en todas sus etapas, desde las primeras evaluaciones de los candidatos a fármacos hasta el desarrollo de los productos finales comercializables<sup>1</sup>. Debido a que sólo la forma solubilizada de un principio activo es capaz de transportarse a través de las membranas biológicas y posteriormente ejercer su efecto terapéutico<sup>2</sup>, es de suma importancia controlar este parámetro. Sin embargo, el número de APIs (principios activos farmacéuticos) en desarrollo con baja solubilidad en agua creció marcadamente durante los últimos años<sup>3</sup>. El uso farmacéutico de dichos APIs enfrentará problemas como biodisponibilidad insuficiente, inicio de acción tardío y necesidad de grandes dosificaciones<sup>4</sup>.

Mediante el presente estudio se pretende evaluar el comportamiento en solventes eutécticos profundos naturales (NADES) acuosos y no acuosos de ciprofloxacina y norfloxacina, utilizados como fármacos modelo por presentar solubilidades marcadamente diferentes. El principal objetivo que se persigue es mejorar su solubilidad y utilizar esta mejora tanto en estudios farmacéuticos como en aplicaciones analíticas.

Se realizaron estudios de solubilidad mediante el método de "exceso de sólidos"<sup>5</sup>, en los cuales se añadió un exceso del API en estudio y, luego de establecer el equilibrio químico, se separó el exceso de soluto y se cuantificó el analito en el líquido sobrenadante por medio de espectrometría UV-Vis. Se seleccionaron 2 conjuntos de solventes eutécticos, cada uno de ellos compuesto por un solvente polar, uno de polaridad intermedia y uno apolar. Se obtuvieron resultados muy prometedores en NADES polares y de polaridad intermedia (Figura 1), para ambos fármacos.



**Figura 1:** Solubilidad de ciprofloxacina (barras verdes) y norfloxacina (barras azules) en solventes eutécticos de diferentes polaridades: P1 y P2 polares, PI1 y PI2 polaridad intermedia, AP1 y AP2 apolares.

<sup>1</sup> H.D. Williams, N.L. Trevaskis, S.A. Charman, R.M. Shanker, W.N. Charman, C.W. Pouton, C.J.H. Porter, *Pharmacological Reviews*, v. 65, n. 1, p. 315–499, 2013. Rev. 65 (2013) 315–499.

<sup>2</sup> P. Jansook, N. Ogawa, T. Loftsson, *Cyclodextrins: structure, physicochemical properties and pharmaceutical applications*, *Int. J. Pharm.* 535 (2018) 272–284

<sup>3</sup> P. Gao, Y. Shi, *Characterization of supersaturatable formulations for improved absorption of poorly soluble Drugs*, *AAPS J.* 14 (2012) 703–713

<sup>4</sup> S. Emami, A. Shayanfar, *Deep eutectic solvents for pharmaceutical formulation and drug delivery applications*, *Pharm. Dev. Technol.* 25 (2020) 779–796

<sup>5</sup> S. Black, L. Dang, C. Liu, H. Wei, *On the measurement of solubility*, *Org. Process Res. Dev.* 17 (2013) 486–492.

## Perfiles químicos obtenidos por espectrometría de masas de pasas secadas por diferentes tratamientos variedad *Flame Seedless* y *Superior Seedless*,

**Lorena Luna<sup>a\*</sup>, Javier Ortiz<sup>a</sup>, Rodrigo Espíndola<sup>b</sup>, Gabriela Feresin<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Biotecnología, Facultad de Ingeniería, UNSJ 1, San Juan, San Juan, Argentina, J5400

<sup>b</sup> Agencia de Extensión Rural Lujan de Cuyo, EEA-INTA, Mendoza, Argentina, M5500

\* e-mail: lorenaluna@unsj-cuim.edu.ar

Las pasas se han consumido ampliamente durante muchos años en todo el mundo, y en su producción se utilizan diferentes variedades de vid y técnicas de secado. Con su atractivo sabor, textura y alto contenido nutricional, se comercializan en todo el mundo como *snack*, como ingrediente en comidas elaboradas y panificación. El proceso de secado de las uvas frescas a pasas varía en países productores de uva, como son los cinco principales en volumen de producción de pasas (Turquía, EE. UU., China, Irán y Uzbekistán). En 2018, Argentina se posicionó en el octavo lugar a nivel mundial con

41.000 t (aproximadamente un 3% de la producción mundial). La uva *Flame Seedless* se destaca entre otras variedades sin semillas por su atractivo colore rojo y el mayor contenido de sólidos solubles totales. *Superior Seedless*, es de color amarillo pálido, con hollejo firme y sabor amoscotelado (relacionado con la uva moscatel). Ambas son variedades de alto rendimiento para la industria de pasas de uvas.

El contenido fenólico de las pasas depende múltiples factores, incluida la genética (por ejemplo, la presencia o no de semillas y el color de la uva), las condiciones ambientales de crecimiento y el proceso de secado (por ejemplo, temperatura y radiación UV- B). Además, el tipo de procedimiento analítico de extracción influye en el perfil fenólico detectado. El objetivo de este trabajo fue analizar el perfil químico por espectrometría de masas de extractos (etanol:agua) de pasas *Flame Seedless* y *Superior Seedless*, obtenidas por diferentes métodos de secado. Muestras representativas de las pasas secadas sobre plástico, ripio y en estructuras en altura, se extrajeron con EtOH:H<sub>2</sub>O (1:1), ultrasonido 45min y a 25°C. Los extractos se filtraron a través de una membrana de nylon de 0,22 µm, se utilizó como blanco del solvente metanol con ácido acético 0,1% (grado LC-MS). El análisis se realizó en un espectrómetro de masas triple cuadrupolo XEVO TQ-S micro con ionización por electrospray positivo (ESI+). Se realizó por inyección directa con un flujo de 15 µL/min.

Los espectros obtenidos mostraron perfiles químicos diferentes, para una misma variedad entre los tratamientos de secado. Las diferencias se presentaron no sólo en el perfil de la composición sino también en la abundancia relativa de algunas señales (*m/z*). Este análisis permite diferenciar mediante los perfiles, pasas que provienen de procesados diferentes y entre variedades. Esta metodología, puede ser una herramienta útil para diferenciar procedencia, variedad y tratamiento de secado. Se necesita profundizar este tipo de análisis, incluir y/o seleccionar marcadores químicos (patrones) de variedades para cuantificar y establecer perfiles de referencia.

## DETERMINACIÓN DE AZUFRE TOTAL, SULFATOS Y SULFUROS EN MUESTRAS DE INTERÉS MINERO POR MÉTODO TURBIDIMÉTRICO MODIFICADO

**Bazán V.<sup>a</sup>, Caloprese E.<sup>a</sup>, Carpio M.<sup>a</sup>, Ochoa M.<sup>a</sup>, Maratta A.<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones Mineras - FI - UNSJ, Av. Libertador San Martín 1109(O),  
San Juan, 5400 Argentina  
\* e-mail: bazan@unsj.edu.ar

Metales no ferrosos como Mo, Cu, Ni, Co, Zn y Sb se obtienen mayormente procesando concentrados de minerales sulfurados mediante métodos pirometalúrgicos. Este proceso de tostado genera oxidaciones, liberando gases contaminantes como SO<sub>2</sub>, perjudicial para el ambiente y con un alto consumo energético. La presencia de S en las muestras de interés minero adquiere una relevancia crucial<sup>1</sup>. Es así que, resulta esencial cuantificar la cantidad de sulfuros presentes en las muestras, lo que posteriormente permitirá adaptar los métodos de procesamiento existentes, optimizar la utilización de instalaciones y explorar alternativas tecnológicas para enfrentar los retos planteados por esta evolución en la composición mineralógica<sup>2</sup>.

En el presente trabajo se combinaron metodologías de procesamiento de muestra y se modificó el método turbidimétrico estándar para la determinación de sulfatos en muestras de agua. El método estándar consiste en agregar una alícuota de muestra en un matraz de 100 mL y añadir 5 mL del reactivo acondicionador, que contiene glicerina y alcohol, de forma que se modifica la viscosidad de la muestra, permitiendo así una turbidez estable en un período de tiempo suficiente para medir la turbidez, luego se diluye con agua destilada hasta casi la marca de enrase; finalmente, se añaden 0,3 g de cloruro de bario a cada matraz, se agita durante un minuto y se enrasa<sup>3</sup>. En este trabajo, se disminuyeron las cantidades de muestra y reactivos. Primero se compatibilizó la muestra mineral; por lo que ésta se pulverizó y se la trató para llevarla a solución. Para la determinación de azufre total, una fracción del mineral finamente molido es tratado con una mezcla fundente, recuperando luego con agua caliente el contenido de azufre total como sulfato soluble. La mezcla es filtrada y enrasada en un matraz de 100 mL. Por otro lado, otra fracción de la muestra finamente molida es tratada con agua regia en placa calefactora, recuperando con agua caliente el contenido de iones de sulfatos solubles. La concentración de sulfuros se obtiene por diferencia matemática entre el contenido de iones sulfatos total y iones de sulfatos solubles<sup>4</sup>. El procedimiento general consistió en agregar 1 mL de muestras en tubos de polipropileno de 15 mL. Luego se agregó 2 mL de solución acondicionadora y se adicionó 0,1 g de BaCl<sub>2</sub>. La mezcla se llevó a 10 mL con agua destilada y fue agitada durante un minuto en vortex y se dejó reposar 5 minutos, tiempo en que se forma una suspensión de BaSO<sub>4</sub>. Las lecturas de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 35, a una longitud de onda de 420 nm, alcanzando un límite de detección de 0,75 mg L<sup>-1</sup>, y un límite de cuantificación de 2,25 mg L<sup>-1</sup>. El coeficiente de correlación fue de 0,997 en un rango de linealidad de 5 mg L<sup>-1</sup> hasta 40 mg L<sup>-1</sup>, con una SD de 1,57%. De este modo, el método combinado y modificado, permitió la determinación de azufre total, sulfatos solubles y sulfuros en muestras de interés minero.

<sup>1</sup> Rabenhorst, M. C., Fanning, D. S., & Burch, S. N. Managing Soils and Terrestrial Systems (2020).

<sup>2</sup> Brandaleze, E, Bazán, V, Orozco, I, Valentini, M, Gomez, G, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 133 (2018) 435-441.

<sup>3</sup> ASTM D3177-02. Standard test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke. (2002).

<sup>4</sup> ASTM D516-02, Standard Test Methods for Sulfate Ion in Water (2002).

## Evaluación del efecto matriz en suelos para la cuantificación de hidrocarburos totales de petróleo por espectroscopía IR

**Patricia Martel<sup>a</sup>, M Eugenia Parolo<sup>a</sup>, Lorena Latini<sup>b</sup>, M Belén Aguiar<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> CITAAC-Universidad Nacional del Comahue, Faln, Neuquén, Neuquén, Argentina, 8300 b CITAAC-Universidad Nacional del Comahue, Facias, Neuquén, Neuquén, Argentina, 8300

\* e-mail: maria.aguiar@fain.uncoma.edu.ar

La contaminación de matrices ambientales con hidrocarburos se ha convertido en uno de los problemas que enfrentan muchas industrias y comunidades en la actualidad. En la Norpatagonia, la explotación hidrocarburífera es una de las principales actividades económicas. En la actualidad existe legislación nacional y provincial que establece procesos analíticos específicos y niveles guía para proteger la salud pública. La determinación de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) es un parámetro utilizado para establecer los niveles de contaminación en suelos remediados. La metodología analítica utilizada varía según el tipo de matriz, el método de extracción y la cuantificación. Por ejemplo, en la provincia de Río Negro, la determinación de HTP en agua se realiza mediante extracción líquido-líquido y cuantificación por espectroscopía IR<sup>1</sup>. Sin embargo, no se encuentran especificaciones respecto a la metodología para análisis de suelo. En este marco, el objetivo del trabajo fue validar un método de extracción simple, reemplazando la utilización de fluidos supercríticos para cuantificación de HTP en suelo por espectroscopía IR basado en métodos estandarizados para suelo y agua<sup>1,2 y 3</sup> que brinde el aporte experimental y la fundamentación para la aplicación en muestras ambientales. En principio se realizó una curva de calibrado a partir una solución de referencia (SR) compuesta por hexadecano, isooctano y clorobenceno<sup>1y2</sup> en tetracloroetileno calidad espectroscópica (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>). Con el fin de evaluar el efecto matriz (%EM)<sup>5</sup>, se realizó una curva de calibrado en matriz, obtenida mediante la extracción de la matriz arena y la posterior fortificación. Para ello, 10,000 g de arena se pusieron en contacto con 10,0 mL de C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> se agitó en vortex 2 min, luego en shaker durante 30 min más. Posteriormente se deja decantar 30 minutos y se procede a realizar el clean up del sobrenadante con sílica gel 60 -200 mesh (Sigma<sup>®</sup>) durante 5 min en shaker con posterior filtración con lana de vidrio. Transcurrida esta etapa, se fortificó el extracto matriz con una solución stock de SR en el mismo rango de concentraciones que la curva de calibrado, se homogeneizó y cuantificó por espectroscopía IR a 2930 cm<sup>-1</sup>. Finalmente se realizó el cálculo del %EM (Ecuación 1).

$$\%EM = \frac{\text{Pendiente de curva de calibración en matriz}}{\text{Pendiente de curva de calibración en solvente}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Para la evaluación de la exactitud, se calculó el porcentaje de recuperación (%R) mediante la fortificación de muestras de arena a partir de una solución madre de petróleo (18531 µg/mL). Para ello se pesaron 0,46327 g de petróleo y llevaron a 25,0 mL con C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> a dos niveles de concentración, con tres réplicas por nivel. El método instrumental se validó mediante la determinación del rango lineal, los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) con curvas de calibrado (n=3). El rango lineal fue de 40 a 800 µg/mL; el LD fue de 52 mg/kg y LC de 291 mg/kg. Por otra parte, resultados obtenidos en el cálculo de efecto matriz muestran que existe dicho efecto (>120%), lo que sugiere que las cuantificaciones deben realizarse mediante curvas de calibración a partir de extractos de la matriz. El método de extracción propuesto representa una alternativa sencilla a la determinación de TPH en matriz suelo teniendo que responde a los requerimientos de la legislación vigente en la provincia de Río Negro.

<sup>1</sup>EPA (1978) Method 418.1. Test method for evaluating total recoverable petroleum hydrocarbon (spectrophotometric, infrared).

<sup>2</sup>Method 8440 Total recoverable petroleum hydrocarbons by infrared spectrophotometry. Revision 0, 1996.

<sup>3</sup>Texas Natural Resource Conservation Commission. TNRCC Method 1005. Revision 03, 2001.

## Electroforesis capilar de zona para la determinación de actividad L-asparaginasa fúngica

**Martínez, M.<sup>a,b</sup>, Levin, L.<sup>b</sup>, Babay, P.<sup>c</sup> \***

<sup>a</sup> Dpto. de Desarrollo de Ingredientes -GODTEI-SOTA-INTI, San Martín, Prov. de Bs. As., Argentina, CPAB1650WAB

<sup>b</sup> Laboratorio de Micología Experimental –Dpto. de Biodiversidad y Biología Experimental-Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, InMiBo, CONICET, Capital Federal, Argentina, CPA C1428EGA

<sup>c</sup> Gerencia Química-CNEA, San Martín, Prov. De Bs. As., Argentina, CPA B1650WAB  
e-mail: babay@cnea.gov.ar

Las L-asparagininasas son enzimas que catalizan la hidrólisis de L-asparagina, generando ácido L-aspártico y amonio. Se utilizan en aplicaciones farmacológicas como anticancerígenos<sup>[1]</sup> y en la industria alimenticia para reducir los niveles de acrilamida en alimentos. Para la detección de la actividad enzimática, existen diversas técnicas espectrofotométricas y cromatográficas que permiten identificar los productos de la reacción de hidrólisis. Éstas involucran el uso de reactivos tóxicos o la necesidad de modificar químicamente los analitos. Esto alienta la búsqueda de nuevas metodologías como la electroforesis capilar (EC), que surge como una alternativa competitiva para la determinación de estos analitos, por la rapidez de análisis, el consumo mínimo de reactivos y la posibilidad de detectar compuestos no absorbentes sin derivatización previa, a través de la detección indirecta.

Este trabajo se enmarca en un proyecto cuyos objetivos son la purificación y caracterización de asparagininasas fúngicas, de asco y basidiomicetes, y la cuantificación de su actividad enzimática. En este contexto se presenta un método electroforético con detección UV indirecta para la determinación de asparagina y ác. aspártico<sup>[2]</sup>. Se ensayaron diferentes condiciones de trabajo, seleccionándose las siguientes: como electrolito soporte se utilizó una solución compuesta por ácido p-aminosalicílico 10 mM como reactivo cromóforo (ajustado a pH = 11 con NaOH) y bromuro de cetiltrimetilamonio 0,5 mM para la inversión del flujo electroosmótico. Se aplicó un potencial de corrida de 20 kV, con polaridad inversa, y se fijaron las longitudes de onda de detección en 210 nm, 254 nm y 266 nm. Se termostatózó el capilar a 20 °C. De esta manera, se logró separar los picos electroforéticos de los analitos en un tiempo de corrida menor a 5 minutos, con % RSD de tiempos y área menores al 10%. Los límites de detección (LD) más bajos se obtuvieron a 266 nm, donde la relación S/N resultó máxima para ambos analitos, con LDs calculados a partir de inyecciones repetidas del blanco de 0,14 mg/L para ác. aspártico y 0,12 mg/L para asparagina. La sensibilidad del método fue de 964 (mg/L)<sup>-1</sup> para asparagina y 3671 (mg/L)<sup>-1</sup> para ác. aspártico. El método resultó lineal en el rango 0,3-50 mg/L para ác. aspártico y 0,25-100 mg/L para asparagina, con coeficientes de correlación R<sup>2</sup> de 0,9958 y 0,9932, respectivamente. Aún queda por evaluar la necesidad de un *clean-up* en muestras reales. No obstante, el método propuesto se presenta en principio adecuado para su aplicación en la cuantificación de la actividad asparaginasa en cultivos fúngicos.

### Referencias

- [1] Salzer, W. L., Asselin, B., Supko, J. G., Devidas, M., Kaiser, N. A., Plourde, P., ... & Hunger, S. P. (2013). Erwinia asparaginase achieves therapeutic activity after pegaspargase allergy: a report from the Children's Oncology Group. *Blood, The Journal of the American Society of Hematology*, 122(4), 507-514.
- [2] Lee, Y. H., & Lin, T. I. (1994). Capillary electrophoretic determination of amino acids with indirect absorbance detection. *Journal of Chromatography A*, 680(1), 287-297.

## DESARROLLO DE ETIQUETAS INTELIGENTES PARA EL CONTROL DE TEMPERATURA EN LA CONSERVACIÓN DE ALIMENTOS

Miralles SA<sup>b\*</sup>, Espino M<sup>a</sup>, Silva<sup>a</sup> MF, Gomez FJ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM – CONICET – UNCuyo), Luján de Cuyo, Mendoza, Argentina

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Agrarias UNCuyo, Luján de Cuyo, Mendoza Argentina

\* smiralles@fca.uncu.edu.ar

La calidad y seguridad de los alimentos es un problema crítico de la industria alimentaria, principalmente de aquellos que requieren refrigeración para su conservación. El control de las temperaturas en todas las etapas de la cadena productiva en especial el almacenamiento y distribución es fundamental para evitar la pérdida de los mismos.

Una alternativa en el control de las alteraciones de alimentos son los sensores que se aplican ampliamente en el monitoreo ambiental [4], análisis médico [3] y seguridad alimentaria<sup>2</sup>. Un área incipiente de investigación es el uso de solventes eutécticos naturales (NADES) en el desarrollo de sensores tanto electroquímicos, como colorimétricos y fluorimétricos, ya que aportan selectividad, sensibilidad y sostenibilidad al diseño<sup>1</sup>.

Los alimentos refrigerados deben mantenerse a temperaturas entre 0 y 5°C para su conservación, es por eso que el objetivo de este trabajo es desarrollar sensores empleando NADES con puntos de fusión específicos para evaluar la pérdida de la cadena de frío.

Se prepararon NADES con diferentes relaciones molares de sus componentes: dodecanol-timol (DT 1:1; DT 1,5:2; DT 1:2; DT 2:1); dodecanol-mentol (DM 1:2; DM 2:1); dodecanol-alcohol cetílico (DC 1:1; DC 1:2). Los sensores se realizaron con papel de máquina (75g) cortado en piezas de 1,7 x 1,5 cm en las cuales se marcó con tinta indeleble un círculo de 1,2 cm de diámetro y dentro de este otro círculo de 0,25 cm de diámetro; colocando una gota de NADES (o mezcla de NADES) de 5 µl en el interior del círculo más pequeño la cual se la solidifica a la temperatura adecuada. Luego se adhiere a la superficie de un recipiente refrigerado entre 5 y 8 °C. En todos se midió la temperatura y tiempo en el cual se produce difusión a través del papel evidenciada por el corrimiento de la tinta.

Se observó que los NADES formados con alcohol cetílico (DC 1:1; DC 1:2) son sólidos a temperatura ambiente, presentando temperaturas de fusión superiores a 40°C; por lo que fueron seleccionados para realizar mezclas. Los otros son líquidos y estables a temperatura ambiente, cuando se emplearon en el sensor presentaron diferentes temperaturas de difusión (Tabla 1).

Tabla 1: temperatura de fusión de sensores preparados con NADES y mezclas

T° fusión	NADES					MEZCLAS				
	DT 1:1	DT 1:2	DT 2:1	DM 1:2	DM 2:1	A DM 2:1 DC1:1	B DT 1:2 DC 1:1	C DT 2:1 DC1:1	D DM 2:1 DC 1:2	E DM 2:1 DC1:1
	3,5°C	3,5°C	7,8°C	3,5°C	13°C	12° C	0° C	0° C	12,5° C	5,8° C

La mezcla E presentó difusión cuando la temperatura del recipiente alcanzó los 5,8°C. Las demás mezclas presentaron difusión a temperaturas superiores a 10°C.

Teniendo en cuenta los resultados, la mezcla E se puede utilizar en el desarrollo de sensores para monitorear alimentos refrigerados tales como lácteos y carnes. Se continúa trabajando con el objetivo de desarrollar sensores que abarquen un rango completo de temperaturas desde alimentos congelados hasta alimentos refrigerados.

<sup>1</sup> Azcarate S, Dazat R, Camina J, Silva M, Gomez F 2022, 140, 109144

<sup>2</sup> Dincer C, Bruch R, Costa-Rama E, Fernandez Abedul MT, Merkoçi A, Manz A, Güder, F, 2019, 31, 1806739

<sup>3</sup> Saylan, Y., Erdem, Ö., Ünal, S., Denizli, A. Biosensors 2019 9(2),65

<sup>4</sup> Tyagi, D., Wang, H., Huang, W., Hu, L., Tang, Y., Guo, Z., Zhang, H. Nanoscale, 2020, 12, 3535-3559

## Interacción entre Lucigenina y Nanopartículas Metálicas: desactivación de la quimioluminiscencia como estrategia de detección y cuantificación

**M. Andrea Molina Torres<sup>ab\*</sup>, Alicia V. Veglia<sup>ab</sup>, Natalia L. Pacioni<sup>ab</sup>**

<sup>a</sup> Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Orgánica, Córdoba, Argentina, X5000HUA

<sup>b</sup> Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET- Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, X5000HUA

\* e-mail: amolinatorres@unc.edu.ar

Los nanomateriales sintéticos (NM) engloban una amplia gama de compuestos con tamaños  $\leq 100$  nm en al menos una dimensión, incluyendo nanopartículas metálicas (MNP) como, por ejemplo, oro, plata, cobre y óxidos<sup>1</sup>. Debido a sus propiedades únicas, las MNP se encuentran en diversos productos relacionados con la salud y el cuidado personal, en la industria automotriz, electrónica, juguetes y alimentos<sup>2</sup>.

Sin embargo, las implicaciones desconocidas de las MNP en el ambiente han llevado a clasificarlas como contaminantes emergentes desde 2009<sup>3</sup>. Por lo tanto, es importante desarrollar metodologías precisas y robustas para la caracterización de las partículas (distribución del tamaño, composición química, forma, etc.) y su cuantificación en el ambiente.

Por otra parte, la quimioluminiscencia (QL) es la emisión de luz producida por una reacción química, con algunas características como: rápido análisis, alta sensibilidad e instrumentación sencilla. Entre otros sistemas quimioluminiscentes, la lucigenina (LG) es ampliamente utilizada para la detección de especies reactivas de oxígeno (ROS), iones y de otros analitos de interés en sistemas biológicos<sup>4</sup>.

En este trabajo se utilizó LG como sonda quimioluminiscente para la detección y cuantificación de nanopartículas de plata estabilizadas con tirosina (AgNP@tyr). Las AgNP se sintetizaron adicionando  $\text{AgNO}_3$  a una solución de NaOH, bajo agitación, y se añadió tirosina al inicio de la ebullición. Se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía UV-visible, revelando la obtención de partículas esféricas de  $(22 \pm 6)$  nm de diámetro promedio y con una banda de plasmón superficial centrada en 418 nm. La interacción de las AgNP@tyr causó la disminución de la quimioluminiscencia de LG en función de la concentración de las nanopartículas (23,4-164 pM), en medio básico y en presencia de glicerol. Se determinaron los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) del orden pM, 33,7 y 102 pM, respectivamente. Los mismos se compararán con otras NP para evaluar el efecto del ligando y de la naturaleza del metal.

En conclusión, la desactivación de la quimioluminiscencia de la LG constituye una estrategia simple y rápida para la detección y cuantificación de nanopartículas metálicas modificadas con biomoléculas.

<sup>1</sup>M. Cooke, Technical Fact Sheet- Nanomaterials (EPA 505-F-17-002), Environmental Protection Agency, 2017.

<sup>2</sup>S. Foss Hansen, L. R. Heggelund, P. Revilla Besora, A. Mackevica, A. Boldrin and A. Baun, Environ. Sci. Nano, 3 (2016) 169–180.

<sup>3</sup>M. Cooke, Emerging Contaminants- Nanomaterials (EPA 505-F-09-011), Environmental Protection Agency, 2009.

<sup>4</sup>M. Iranifam, TrAC Trends Anal. Chem., 82 (2016) 126–142.



## Desarrollo de sensor económico para el monitoreo de glifosato en muestras de agua

**Lucas Moreira<sup>a</sup>, Milagros Basconi<sup>a</sup>, Camila Romero<sup>a</sup>, Mariana Hamer<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias, Universidad de General Sarmiento (UNGS), Los Polvorines, Buenos Aires, Argentina, 1613.

\* e-mail: mhamer@campus.ungs.edu.ar

El glifosato (N-fosfonometilglicina, GLY), uno de los herbicidas organofosforados no selectivos más utilizados para inhibir el crecimiento de plantas de hoja ancha y pastos en la producción agrícola y el mantenimiento del paisaje. Existe una creciente inquietud por los peligros que conlleva su uso para el medio ambiente y la salud de las personas debido a la exposición excesiva. En este trabajo se describe la preparación y caracterización de electrodos de grafito modificados con un film polimérico de Cu(II) porfirina dopado con nanopartículas de cobre [1] el cual se utilizó para la determinación sensible de GLY por medio de voltamperometría de pulso diferencial (DPV). La deposición del film se evaluó por microscopía SEM y se observó que el recubrimiento presenta una amplia área superficial debido a la presencia de agregados globulares, lo cual podría incrementar los sitios de unión de cobre para interactuar con el glifosato (GLY) en un proceso de detección selectiva, mejorando así la sensibilidad del sensor electroquímico. [2] La caracterización electroquímica se realizó mediante voltametría cíclica, DPV y espectroscopia de impedancia electroquímica. En las condiciones ensayadas hasta el momento, el sensor presenta un rango lineal a GLY de 5 a 185  $\mu\text{mol L}^{-1}$  con un límite de detección de 1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (S/N = 3). Se espera que estos electrodos puedan implementarse en matrices complejas tanto en el laboratorio como en estudios de campo al diseñar un dispositivo portátil que no requiera conocimientos especializados para su uso.

<sup>1</sup>Hamer M, Carballo RR, Rezzano IN, *Electroanalysis* 2 (2009) 19, 2133 – 2138.

<sup>2</sup>Jiang R, Pang Y-H, Yang Y-Q, Wan C-Q, Shen X-F, *Sens and Act B: Cheml*, 358 (2022) 131492.

### Agradecimientos

Se agradece a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y a la UNGS por la financiación de este trabajo a través del programa PICTO-UNGS (PICTO 2021-UNGS 00002). M.H es miembro del CONICET.

## **Análisis quimiométricamente asistido de contaminantes emergentes empleando cromatografía líquida con detección dual**

**María Soledad Moyano, Juan Arancibia, Gabriela Ibañez\***

Dpto. Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario.  
Instituto de Química Rosario (IQUIR-CONICET), Ocampo y Esmeralda, Rosario, Santa Fe, Argentina, 2000.

\* e-mail: ibanez@iquir-conicet.gov.ar

La creciente urbanización y la eliminación a los recursos hídricos de aguas residuales sin tratar provocan una contaminación generalizada, entre otras, de las fuentes de agua dulce. Parte de esta problemática la constituye los contaminantes denominados emergentes. Estos contaminantes son compuestos orgánicos con posibles efectos nocivos hacia los humanos y el ambiente, cuyo vertido presenta un problema sanitario y ambiental, y que poseen una regulación legal incompleta.<sup>1</sup> Entre ellos, los productos farmacéuticos tanto de uso humanos como veterinario han causado una creciente preocupación debido a su amplio uso, sus características fisicoquímicas y su descarga continua al ambiente, pudiendo acumularse en peces y otros organismos acuáticos.<sup>2</sup> Diferentes contaminantes emergentes, muchos con actividades hormono-miméticas conocidos como disruptores endócrinos, se han encontrado en aguas residuales, ríos, e incluso en aguas potables de consumo, así como en distintos tipos de alimentos, envases y muestras de orina humana. Esto ha demostrado el alto grado de exposición del hombre a dichas sustancias, y por lo tanto la necesidad de desarrollar métodos analíticos para la detección y cuantificación de estos compuestos a niveles de vestigios en una gran variedad de matrices.<sup>3</sup>

En este trabajo se plantea desarrollar una metodología analítica ambientalmente sustentable empleando cromatografía líquida de alta eficiencia con detección espectral dual: arreglo de diodos (DAD) y fluorescencia (DF), combinada con algoritmos quimiométricos para la cuantificación de los siguientes contaminantes emergentes: carbamazepina, oxcarbazepina, fenobarbital, (anticonvulsivantes); 17  $\beta$ -estradiol, estriol (estrógenos); bisfenol A (constituyente de plásticos) y diazepam (tranquilizante).

Se optimizaron las condiciones experimentales de análisis priorizando minimizar el tiempo de análisis cromatográfico y el consumo de solventes orgánicos frente a la resolución cromatográfica completa. Los datos de segundo orden obtenidos, espectros UV-vis y/o de excitación de fluorescencia en función del tiempo de elución, se analizaron empleando algoritmos multivía, siendo la resolución multivariada de curva acoplada a cuadrados mínimos alternantes (MCR-ALS) el más adecuado para este tipo de datos.<sup>4</sup> De este modo, mientras los analitos se analizan en base a la señal más adecuada (absorbancia o fluorescencia) el tratamiento quimiométrico de los datos permite lograr la resolución de bandas parcial o totalmente solapadas entre componentes, y solucionar el problema de los potenciales interferentes presentes en muestras reales, simplificando el pretratamiento de las muestras lo que favorece que el método sea más verde.

Empleando los conjuntos de muestras calibración y validación se obtuvo el modelo de calibración de tres vías, estableciéndose las cifras de mérito y la capacidad predictiva del modelo. Con la metodología desarrollada se analizarán muestras reales: tejidos de pescados y sedimentos, teniendo como objetivo emplear un tratamiento de muestra simple.

De esta manera, el acoplamiento de cromatografía con calibración multivariada de segundo orden conduciría a disminución en el tiempo de análisis y el uso de solventes contaminantes en concordancia con los postulados de la química analítica verde.

<sup>1</sup> Richardson SD, Ternes TA, Anal. Chem., 8 (2011) 4614.

<sup>2</sup> Ondarza PM, Haddad SP, Avigliano E, Miglioranza KS, Brooks BW, Sci. Total Environ., 649 (2019) 1029.

<sup>3</sup> Ballesteros-Gómez A, Rubio S, Anal. Chem., 83 (2011) 4579.

<sup>4</sup> Olivieri AC, Escandar GM, Practical three-way calibration, Elsevier, Waltham, USA, 2014.

## Análisis no dirigido mediante LC-QTOF-MS/MS de extractos de subproductos olivícolas mediados por NADES

**Morgana Neuls-Mayer**<sup>1,2</sup>, **Laura Pont**<sup>2,3</sup>, **Fernando Benavente**<sup>3</sup>, **María Fernanda Silva**<sup>2</sup>,  
**María de los Ángeles Fernández**<sup>2</sup>

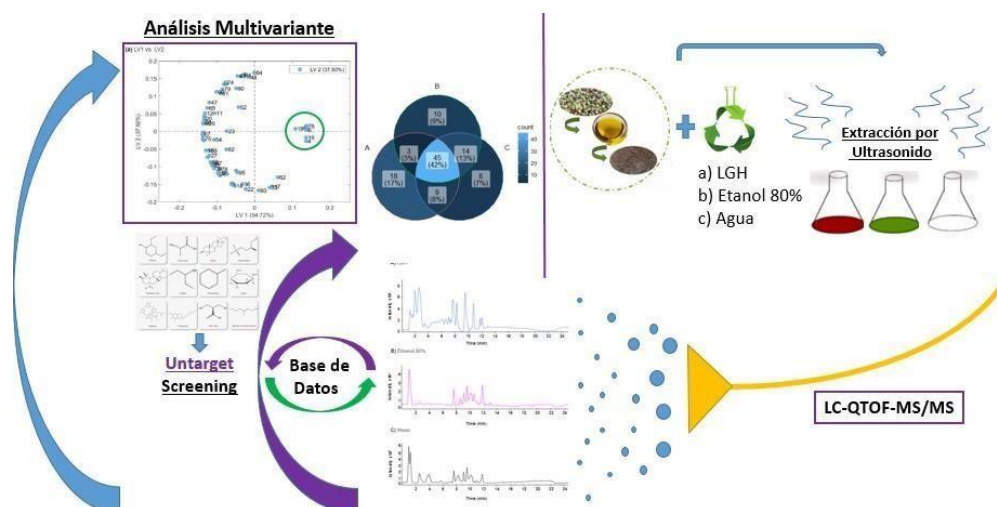
<sup>1</sup>Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM-CONICET), Facultad de Ciencias Agrarias,  
Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química y Química Analítica, Instituto de Investigación en Nutrición y Seguridad  
Alimentaria (INSA-UB), Universidad de Barcelona, Barcelona, España

<sup>3</sup>Programa Serra Hünter, Generalitat de Catalunya, Barcelona, España

\* e-mail: mmayer@mendoza-conicet.gov.ar

Los subproductos obtenidos tras la elaboración del aceite de oliva contienen grandes cantidades de compuestos bioactivos con propiedades biológicas relevantes<sup>1</sup>. En este trabajo se investigó la capacidad de un Solvente Eutéctico Profundo Natural (NADES) para la extracción de biocompuestos de un subproducto olivícola de la variedad *Arauco* (alperujo), como alternativa verde a los solventes convencionales. Se utilizó LGH (ácido láctico: glucosa: agua; 5:1:3), etanol 80% y agua como solventes extractantes. El perfil químico de los diferentes extractos se estableció por LC-QTOF-MS/MS permitiendo la identificación de 106 compuestos del subproducto<sup>2</sup>. Posteriormente, se estudiaron los perfiles característicos utilizando herramientas de análisis multivariante de datos para diferenciar los extractos obtenidos con los diferentes solventes. El número total de compuestos extraídos con los tres solventes disminuye en el orden: agua (76) > LGH (75) > etanol 80% (72) y se observaron diferentes selectividades. Los extractos de LGH revelaron ser especialmente ricos en flavonoides y ácidos hidroxicinámicos, hidroxibenzoicos y triterpénicos, mientras que los extractos etanólicos y acuosos presentaron perfiles químicos similares entre ellos.



<sup>1</sup> Fernández MLÁ, Espino M, Gomez FJV, Silva MF. Novel approaches mediated by tailor-made green solvents for the extraction of phenolic compounds from agro-food industrial by-products. *Food Chemistry*, 239 (2018) 671-678.

<sup>2</sup> Ibrahim R M, Eltanany B M, Pont L, Benavente F, ElBanna S A, Otiy A M. Unveiling the functional components and antiviral activity of mustard leaves using an LC-MS/MS, molecular networking, and multivariate data analysis integrated approach. *Food Research International*, 168 (2023) 112742.

## Extracción de proteínas de quinoa mediada por DES. Análisis por LC-UV-DAD y MALDI-TOF-MS

**Morgana Neuls-Mayer**<sup>1,2</sup>, **Rocío Galindo-Luján**<sup>2</sup>, **Laura Pont**<sup>2,3</sup>, **Fernando Benavente**<sup>2</sup>, **María Fernanda Silva**<sup>2</sup>, **María de los Angeles Fernandez**<sup>2</sup>

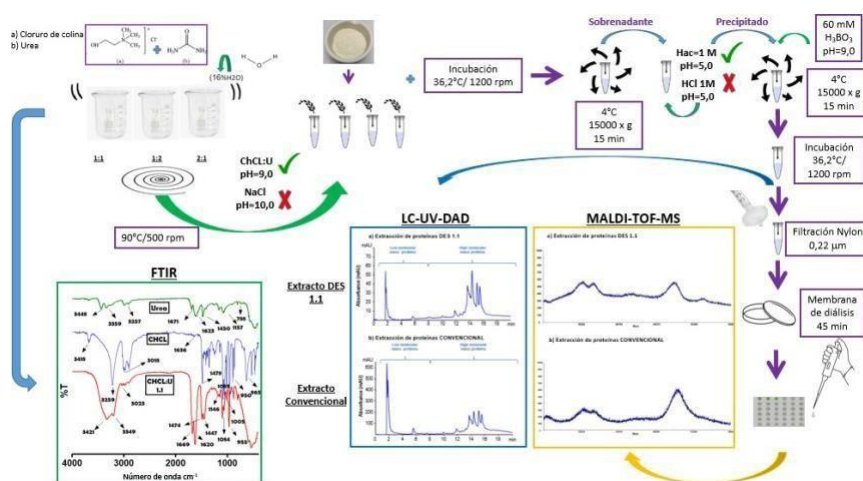
<sup>1</sup>Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM-CONICET), Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química y Química Analítica, Instituto de Investigación en Nutrición y Seguridad Alimentaria (INSA-UB), Universidad de Barcelona, Barcelona, España

<sup>3</sup>Programa Serra Hünter, Generalitat de Catalunya, Barcelona, España

\* e-mail: mmayer@mendoza-conicet.gov.ar

La quinoa (*Chenopodium quinoa willd.*) es un pseudo-cereal consumido tradicionalmente por las culturas andinas, ampliamente cultivado en América del Sur, y más recientemente, en todo el mundo. La quinoa tiene interesantes propiedades nutricionales y funcionales debido especialmente a su elevado contenido de proteínas de alta calidad y aminoácidos esenciales. Las proteínas de la quinoa se suelen extraer a partir de la harina empleando soluciones básicas de NaOH (pH 10), para posteriormente purificar mediante una precipitación isoeléctrica (pH 4-6)<sup>1</sup>. En este trabajo se propone como alternativa verde para la extracción de proteínas de la quinoa la utilización de solventes eutécticos profundos (DES) básicos<sup>2</sup>. Se sintetizaron tres tipos de DES basados en cloruro de colina (ChCl)-Urea y se compararon con el método de extracción convencional. Los extractos obtenidos se analizaron mediante cromatografía de líquidos con detección espectrofotométrica (LC-UV-DAD) y espectrometría de masas con ionización/desorción láser asistida por una matriz y analizador de tiempo de vuelo (MALDI-TOF-MS). Según el perfil cromatográfico se seleccionó ChCl: Urea 1:1 (pH aparente, pH\* = 9.0) como mejor DES de extracción, el cual se caracterizó también en términos de polaridad, viscosidad, refractometría, conductividad eléctrica, densidad y espectroscopía infrarroja. Las proteínas se caracterizaron mediante MALDI-TOF-MS, barriendo en diferentes intervalos de masa (*Mid Mass* y *High Mass*), pudiéndose verificar un perfil de proteínas similar al obtenido con el método de extracción convencional, aunque la cantidad total de proteína recuperada resultó ligeramente inferior.



<sup>1</sup> Galindo-Luján R, Pont L, Minic Z, Berezovski MV, Sanz-Nebot V, Benavente F. Characterization and differentiation of quinoa seed proteomes by label-free mass spectrometry-based shotgun proteomics. *Food Chemistry*, 363 (2021) 130250.

<sup>2</sup> Fernández MLÁ, Boiteux J, Espino M, Gomez FJV, Silva MF. Natural deep eutectic solvents-mediated extractions: The way forward for sustainable analytical developments. *Analytica Chimica Acta*, 14 (2018) 1038.

## Determinación de glifosato en aguas naturales empleando “Carbon-dots” y un sistema Flow-batch

**María A. Neyertz<sup>a,b,\*</sup>, Nahuel Chauvié<sup>b</sup>, Gabriel Eggly<sup>c</sup>, Valeria Springer<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> INQUISUR, Dpto. de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000

<sup>b</sup> Dpto. de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000

<sup>c</sup> LISSI, Dpto. de Ingeniería Eléctrica y de Computadoras, Universidad Nacional del Sur (UNS)- CICIPBA, Bahía Blanca, Argentina, 8000

\* e-mail: agusneyertz66@gmail.com

El glifosato (GLI), organofosforado de amplio espectro, es uno de los herbicidas más utilizados a nivel mundial y en Argentina para la producción agrícola. Debido a su uso excesivo o inadecuado, puede encontrarse como residuo en los ecosistemas acuáticos, resultando potencialmente nocivo para el ambiente y los seres vivos. Por esta razón, resulta necesaria la cuantificación a bajas concentraciones para la toma rápida de decisiones<sup>1</sup>. Teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas del GLI, los métodos ópticos convencionales suelen incluir procedimientos de derivatización previo a la determinación analítica. En los últimos años, el desarrollo de sensores basados en nanomateriales ha ganado importancia para la determinación de este herbicida en medio acuoso de forma rápida y simple<sup>2</sup>.

En este trabajo se propone el empleo de nanopartículas derivadas de carbono, “Carbon-dots” (CDs), obtenidos mediante síntesis respetuosa con el ambiente, para la determinación de GLI en aguas superficiales mediante fluorescencia molecular. Particularmente, el uso de CDs como herramienta analítica se fundamenta en las propiedades ópticas y superficiales que presentan<sup>3</sup>. Además, con el objetivo de simplificar la metodología propuesta, se diseñó un sistema semi-automático “Flow-batch” (FB) para la manipulación y mezclado de soluciones y muestras.

Los CDs se obtuvieron a partir de soluciones acuosas de glucosa (3,0 g/L), polivinilpirrolidona (5% m/v) e NaOH (0,5 M), las cuales se mezclaron convenientemente e irradiaron con microondas (320 W, 90 s). Los CDs obtenidos presentaron forma esférica, con un tamaño promedio menor a 10 nm y un máximo de absorción en 260 nm, característico para este tipo de nanopartículas. El sistema FB utilizado consta de una bomba peristáltica con activador de válvulas<sup>4</sup> y una cámara de teflón con agitador magnético. Una vez finalizada la mezcla, ésta se redirige hacia tubos de vidrios ubicados en una gradilla de rotación automática con baño termostatzado.

Para la determinación de GLI se evaluó la cantidad de CDs, volumen de solución de Fe<sup>3+</sup> (0,01 M) y pH del medio (7,0-3,5). En las condiciones óptimas, la determinación se llevó a cabo a través de los cambios generados en la señal luminiscente del sistema CDs-Fe<sup>3+</sup> ( $\lambda_{exc}$  = 295 nm;  $\lambda_{em}$  = 410 nm) en presencia del herbicida y a pH 4,10 (25°C). El método propuesto se evaluó en un intervalo de concentraciones entre 50,0 - 500 µg/L, obteniendo buena correlación lineal ( $R^2 > 0,997$ ) y un límite de detección de 26,7 µg/L. A partir de estos resultados favorables se puede concluir que es factible la aplicación de los CDs, obtenidos mediante síntesis sustentable, para la determinación de GLI a bajas concentraciones. Se continúa trabajando en el análisis de muestras de aguas superficiales tomadas en zonas rurales cercanas a cultivos de trigo y girasol.

<sup>1</sup>The Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) and the International Water Management Institute (IWMI). Water pollution from agriculture: a global review, Executive Summary, 2017. <sup>2</sup>Zúñiga K, Rebollar G, Avelar M, Campos-Terán J, Torres E, Water, 14 (2022) 2436.

<sup>3</sup>Dong J, Feng Z, Kang S, An M, Wu G, Analytical Methods, 12 (2020) 2747-2756.

<sup>4</sup>Gutiérrez J, Mochen JP, Eggly G, Pistonesi M, Santos R, HardwareX, 11 (2022) e00284.

## NOVEDOSA PLATAFORMA DE CARBONO PARA LA DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA DE BAJO COSTO DE IONES Cd (II) A PARTIR DE ÁCIDO GIBERÉLICO

**Ojeda LE<sup>a</sup>, Beleiro BI<sup>a,b</sup>, Miscoria SA<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud. Universidad Nacional de la Patagonia "San Juan Bosco". Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina,

<sup>b</sup> Centro de Investigaciones y Transferencia Golfo San Jorge, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina.  
e-mail: luis.eduojeda87@gmail.com

El cadmio entra en el aire a través de la quema de residuos urbanos y de combustibles fósiles produciendo efectos tóxicos en los organismos vivos, aún en concentraciones muy pequeñas. La exposición al cadmio en humanos se produce generalmente a través de dos fuentes principales, por ingestión de alimentos contaminados y por inhalación, siendo clasificado como carcinógeno humano.

El ácido giberélico (GA) es un regulador de crecimiento endógeno que se encuentra en las plantas, jugando un papel muy importante en su crecimiento y desarrollo. Se ha documentado la influencia del ácido giberélico en la mitigación del estrés inducido por cadmio [1] y cromo. Sin embargo, hasta la fecha de presentación de este trabajo, no se encuentran registros por parte de otros grupos de investigadores del uso de las características del ácido giberélico en materia de plataformas con detección electroquímica para la detección de iones cadmio (II).

En este trabajo se presentan los resultados preliminares para sensores electroquímicos basados en superficies carbonadas de pasta de carbono, la cual fue modificada con ácido giberélico para su estudio como ionóforo selectivo a iones cadmio (II).

Dado que el pH de desprotonación del GA es de 3,9; se ensayaron sus respuestas electroquímicas frente a soluciones de analito variando el pH en un rango de 1,0 a 4,0 cada una unidad de pH.

Por otro lado, dada la solubilidad del ácido giberélico en agua, se optó por agregar una capa de nafion sobre la superficie del sensor y así garantizar la repetitividad en las mediciones del electrodo. Los resultados muestran que a pH's mayores a 3,0, el sensor modificado exhibe respuestas anódicas a -0,04 V, por lo que se puede utilizar este sensor para cuantificar iones cadmio (II) mediante voltametría de onda cuadrada.

Finalmente, se realizaron los estudios correspondientes a sensibilidad, selectividad, límite de detección, rango dinámico, estabilidad, reproducibilidad y repetitividad para todas las opciones; el estudio completo para conocer la *performance* analítica de los electrodos. Así, la sensibilidad de la mejor opción fue de  $(77,8 \pm 1,1) \mu\text{A mM}^{-1}$ . Cabe destacar que la comodidad de manipulación y el bajo costo incentiva al estudio y diseño de sensores electroquímicos para hacer frente a las necesidades actuales de análisis químicos ambientales.

[1] Y. Sun, Y. Xu, Q. Zhou, L. Wang, D. Lin, and X. Liang, "The potential of gibberellic acid 3 (GA3) and Tween-80 induced phytoremediation of co-contamination of Cd and Benzo[a]pyrene (B[a]P) using *Tagetes patula*," J. Environ. Manage., vol. 114, pp. 202–208, 2013.

## Optimización de la remoción simultánea de As y F mediante electrocoagulación

**L. Orsi<sup>a\*</sup>, F. Cora Jofre<sup>bc</sup>, P. Picco<sup>a</sup>, M. Savio<sup>bc</sup>**

<sup>a</sup> Facultad Regional Trenque Lauquen, Universidad Tecnológica Nacional, Buenos Aires, Argentina

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (CONICET-UNLPam), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300

<sup>c</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNLPam, Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300

\* e-mail: leliaorsi22@gmail.com

Ambientalmente existe un interés creciente en el tratamiento de aguas subterráneas/residuales con fines de potabilización/reciclado mediante el uso de la electrocoagulación (EC). En el proceso de EC, la electrodisolución de ánodos metálicos de sacrificio mediante la aplicación directa de corriente/potencial de celda disuelve los metales, que precipitan en forma de óxidos e hidróxidos en función del pH del electrolito, los cuales tienen grandes superficies y pueden eliminar contaminantes por coagulación. La EC ha demostrado un potencial considerable como método eficaz para separar distintos tipos de contaminantes (incluidos los contaminantes inorgánicos) de diversas fuentes de agua por su versatilidad, bajo costo y compatibilidad ambiental, sin embargo, su capacidad puede variar significativamente en función de las condiciones de funcionamiento. El efecto de las condiciones de funcionamiento y rendimiento de la EC ha sido objeto de debate en las últimas décadas.

El rendimiento del método EC depende de varios parámetros significativos, como la densidad de corriente, la geometría del reactor, el pH, el tiempo de operación, la separación entre electrodos y la velocidad de agitación, entre otros. Existen algunos retos relacionados con la técnica como son el consumo de energía y la pasivación de los electrodos, así como su aplicación a mayor escala.

La co-ocurrencia de fluoruro y arsénico en las aguas subterráneas representa un problema en muchas regiones, en su mayoría áridas, de América Latina y del mundo. Estos contaminantes causan importantes problemas de salud y son difíciles de eliminar simultáneamente del agua potable. En este estudio se evaluó el proceso de EC para la remoción simultánea de fluoruro y arsénico en pozos del departamento Capital, La Pampa, Argentina, con el fin tanto de resolver el problema local como de determinar la aplicación general del método. Las pruebas se realizaron con diferentes tiempos, concentraciones, valores iniciales de pH, densidades de corriente eléctrica, tamaño y separación de los electrodos de aluminio.

Las eficiencias de remoción en presencia simultánea fueron de 90 % para fluoruro y 97 % para arsénico. Las concentraciones finales para ambos contaminantes estuvieron por debajo de los límites de potabilidad establecidos en el Código Alimentario Argentino y la normativa de la provincia de La Pampa.

El proceso EC demostró ser un método eficaz en la depuración de aguas con altas concentraciones de fluoruro y arsénico con contenido sintético y natural en las aguas subterráneas de la zona rural del departamento Capital, La Pampa.

<sup>1</sup>Al-Raad AA, Hanafiah MM, Journal of Environmental Management, 300 (2021) 113696.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113696>

<sup>2</sup>López-Guzmán M, Alarcón-Herrera MT, Irigoyen-Campuzano JR, Torres-Castañón LA, Reynoso-Cuevas L, Science of The Total Environment, 678 (2019) 181-187. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.400>

<sup>3</sup>Sandoval MA, Fuentes R, Thiam A, Salazar R, Science of The Total Environment, 753, (2021) 142108.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142108>

## Destilador Solar UNLPam: Construcción y primeros resultados

L. Servetti Delu<sup>a</sup>, L. Orsi<sup>b\*</sup>, F. Cora Jofre<sup>ac</sup>, P. Picco<sup>b</sup>, M. Savio<sup>ac</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNLPam, Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300

<sup>b</sup> Facultad Regional Trenque Lauquen, Universidad Tecnológica Nacional, Buenos Aires, Argentina

<sup>c</sup> Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (CONICET-UNLPam), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, 6300

\* e-mail: leliaorsi22@gmail.com

El agua de calidad se considera un elemento imprescindible en las actividades de los laboratorios. En la práctica, todos los laboratorios utilizan agua destilada debido a su pureza y estabilidad, es decir, está libre de contaminantes o minerales. Esta cualidad permite su uso, sin afectar la precisión de los análisis y experimentos de laboratorio, lo que asegura la obtención de resultados confiables. Los equipos de destilación comerciales consumen energía eléctrica o de otro tipo, que generalmente, no son renovables o son costosas, por lo que la destilación solar es una alternativa ecológica y económica para la producción de agua destilada de calidad. Un destilador solar es un sistema sencillo y eficiente que permite reproducir los ciclos naturales de evaporación y condensación del agua de forma acelerada. Trabajan a bajas temperaturas, por lo que la evaporación es lenta (sin turbulencias), lo que implica una minimización de la posibilidad de contaminación del producto a obtener. Para construir un destilador solar, se necesitan pocos materiales con la posibilidad de fabricarlo a bajo costo. En estos, la radiación solar interacciona con el recipiente y la temperatura del agua se eleva hasta lograr la evaporación; debido a la diferencia de presión parcial y a la diferencia de temperatura el vapor de agua se condensa en el cristal inclinado y las gotas de agua se colectan en un receptáculo.

En este trabajo se construyó un destilador solar utilizando materiales reciclados y de bajo costo en el Departamento de Química de la FCEyN de la UNLPam. Se colocó en el campus universitario con el objetivo de obtener agua destilada de calidad mediante la destilación del agua proveniente de la red del campus que no es apta para su uso en laboratorios. El prototipo tiene un tamaño de 66cm (largo) x 34.5cm (ancho) x 19cm (alto frontal) y 41cm (alto posterior). Posee un techo con un ángulo de 33° que desagua en canaletas situadas en el perímetro del prototipo y es recolectada en un recolector en la parte inferior. Se abordó experimentalmente el comportamiento evaluando parámetros fisicoquímicos antes y después de la destilación siguiendo las técnicas descritas en Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales, APHA-AWWA-WEF (1999).

Los primeros resultados son satisfactorios, permitiendo obtener un agua destilada de buena calidad a partir de agua subterránea de muy baja calidad. Se obtuvo una eficiencia de remoción del 99%, lo cual se constató con las determinaciones de pH, conductividad, calcio (Ca), Magnesio (Mg), Sodio (Na), Potasio (K), Arsénico (As) y aniones relevantes como fluoruros, nitratos y sulfatos, entre otros. No obstante, la eficiencia del destilador en L h<sup>-1</sup> no es suficiente aún para satisfacer la demanda de los laboratorios del Departamento de Química.

<sup>1</sup><https://www.argentina.gob.ar/inta>

<sup>2</sup> Masini, O. Carletto J, Rodrigo L., Rodrigo V, Diseño de un destilador solar modular de agua, de bajo costo para la Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico Sociales, Villa Mercedes, San Luis, evaluación de rendimiento y alternativas de optimización. ASADES, 2012



## Predicción de parámetros fisicoquímicos de petróleos no convencionales a partir de técnicas espectroscópicas asistidas por quimiometría

Juan M. Padró<sup>a,\*</sup>, Silvana Azcarate<sup>b</sup>, Clara Smal<sup>a</sup>, Isabel N. Vega<sup>a</sup>, Ignacio Cuneo<sup>c</sup>  
Cecilia B. Castells<sup>d</sup>, Mariano E. Garrido<sup>e</sup>

<sup>a</sup> YPF TECNOLOGÍA S. A., Av. Del Petróleo s/n (entre 129 y 143), Berisso, Argentina.

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias de La Tierra y Ambientales de La Pampa, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

<sup>c</sup> YPF Vicepresidencia No Convencional, Talero 360, Ciudad de Neuquén, Argentina.

<sup>d</sup> Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Calles 47 y 115 La Plata, Bs. As., Argentina.

<sup>e</sup> INQUISUR, Universidad Nacional del SUR (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina.

\* e-mail: juan.padro@ypftecnologia.com

El petróleo crudo y sus fracciones contienen un amplio y diverso número de compuestos químicos. Los tipos y cantidades relativas de cada compuesto constituyen las llamadas bases: parafínica (de mayor valor por tener menos contaminantes), nafténica y aromática y mezclas de estas últimas (todas ellas más viscosas, pesadas y con mayor contenido de contaminantes). La caracterización de petróleos a través de la medición de sus propiedades fisicoquímicas es de gran importancia para indicar posibles cambios que pueden ocurrir en su composición, y pueden ayudar al desarrollo de estrategias de transporte y refinación<sup>1</sup>. En este sentido, es importante la determinación de variables tales como punto de fluidez, gravedad (API), contenido de azufre y nitrógeno, contenido total de hidrocarburos saturados y aromáticos, entre otros. Estos parámetros permiten conocer el comportamiento de los fluidos cuando son sometidos a variaciones de temperatura en el procesamiento primario y predecir la formación de depósitos en las tuberías durante su transporte y bombeo.

Este trabajo describe un enfoque quimiométrico para predecir 15 parámetros de calidad de 97 muestras de petróleos no convencionales (NoC) mediante el uso de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier - Reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) con detección DLaTGS (DTGS) y HgCdTe (MCT) y, espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR). Para el análisis multivariado, posterior a las etapas de preprocesado de datos y selección de variables, se aplicaron el análisis de cuadrados mínimos parciales (PLS) sobre los conjuntos de datos lineales y el análisis de regresión de soporte vectorial (SVR) sobre los datos no lineales. Cada modelo matemático se calibró a partir de las propiedades de las muestras que se determinaron mediante métodos estándar adecuadamente validados. Se exploraron las capacidades predictivas de los modelos obtenidos de cada una de las técnicas espectroscópicas a partir de los coeficientes de regresión, los errores cuadráticos medios de la calibración, la validación cruzada y la predicción, así como el error residual de predicción (REP%). Los mejores resultados se obtuvieron a partir de FTIR-ATR con detección MCT, alcanzando valores de REP menores al 8%. Finalmente, se logró desarrollar un método sencillo y versátil para la determinación simultánea de 15 parámetros de interés industrial con mínima manipulación y cantidad de muestra, que permitió extraer información importante en periodos de tiempo cortos.

<sup>1</sup>Khanmohammadi M, Bagheri Garmarudiv A, de la Guardia M, Trac, 35 (2012), 135-149.

## Desarrollo de un procedimiento estandarizado para la estimación indirecta de presión de vapor de fitosanitarios por cromatografía gas-líquido en columna capilar

**Clara Parzanese<sup>a,\*</sup>, Carlina Lancioni<sup>a</sup>, Lilian Romero<sup>a,b</sup>, Cecilia Castells<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup> Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos, LIDMA (Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CIC-PBA), La Plata, Buenos Aires, Argentina, 1900.

<sup>b</sup> División Química Analítica (Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata), La Plata, Buenos Aires, Argentina, 1900.

\* e-mail: claraparzanese@gmail.com.ar

A pesar de los indudables beneficios asociados al uso de plaguicidas en términos de productividad agrícola y salud pública, existen numerosos estudios ecotoxicológicos que demuestran efectos adversos relacionados con el uso de estas sustancias en organismos no objetivo/blanco<sup>1</sup>, incluyendo seres humanos y otras especies.

Desde el momento de su aplicación, los plaguicidas adquieren una dinámica ambiental tal que pueden movilizarse a través de los distintos compartimentos ambientales y alcanzar zonas geográficamente distantes de su lugar de aplicación. En particular, la volatilización representa la principal vía de disipación de los pesticidas desde los suelos y cultivos<sup>2,3</sup>, lo cual plantea un problema ambiental pero también económico, dado que implica una reducción notable en la eficacia del tratamiento. La presión de vapor es una propiedad que se encuentra vinculada directamente con la volatilización, además de otros factores como las condiciones ambientales, las propiedades físicas y estructura química del compuesto. La presión de vapor, sin embargo, no es una propiedad fácilmente medible de manera directa, en especial cuando se trata de sustancias muy poco volátiles. Vale mencionar que los fitosanitarios de mayor uso en la actualidad poseen presiones de vapor muy bajas y, aun cuando existen datos reportados para unos pocos compuestos, se trata de datos a igual temperatura muy dispares (órdenes de magnitud) y, en consecuencia, poco confiables.

El objetivo del presente trabajo fue diseñar y estandarizar un método de medición indirecta de presión de vapor basado en la retención relativa a un grupo de solutos de referencia, empleando cromatografía gas-líquido en columna capilar bajo diferentes condiciones isotérmicas y subsecuente extrapolación a 298.15 K. Se utilizaron columnas capilares construidas ad-hoc en el laboratorio, de longitud extremadamente reducida. Se exploraron dos fases estacionarias de diferente polaridad para analizar la validez de las aproximaciones introducidas. Como solutos referencia de presión de vapor se utilizaron una serie de n-alcános desde n-heptadecano ( $C_{17}H_{36}$ ) hasta n-pentacosano ( $C_{25}H_{52}$ ). Adicionalmente, para validar la metodología propuesta se utilizaron miristato de metilo ( $C_{15}H_{30}O_2$ ), palmitato de metilo ( $C_{17}H_{34}O_2$ ) y estearato de metilo ( $C_{19}H_{38}O_2$ ), dado que su presión de vapor ha sido medida extensivamente por distintos autores utilizando distintas metodologías<sup>4,5</sup> y los datos se encontraron consistentes y confiables. En la selección de los pesticidas, se buscó cubrir una amplia diversidad química y rango de volatilidades, con el objetivo de demostrar la versatilidad de la metodología propuesta. Además, se incluyeron compuestos de uso actual por parte del sector agroproductivo nacional.

<sup>1</sup>L. Rani, K. Thapa, N. Kanojia, N. Sharma, S. Singh, A.S. Grewal, A.L. Srivastav, J. Kaushal, 283 (2021)

<sup>2</sup>B.G. C. Bedos, P. Cellier, R. Calvet, E. Barriuso, 22 (2002)

<sup>3</sup>W.F. Spencer, M.M. Cliath, W.A. Jury, L. Zhang, J. Environ. Qual. 17 (1988) 504–509.

<sup>4</sup>L. Sahraoui, K. Khimeche, A. Dahmani, I. Mokbel, J. Jose, J. Chem. Thermodyn. 102 (2016) 270–275.

<sup>5</sup>A.C.G. Van Genderen, J.C. Van Miltenburg, J.G. Blok, M.J. Van Bommel, P.J. Van Ekeren, G.J.K. Van Den Berg, H.A.J. Oonk, Fluid Phase Equilib. 202 (2002) 109–120.

## Estudio de la adsorción de L-lisina en minerales naturales

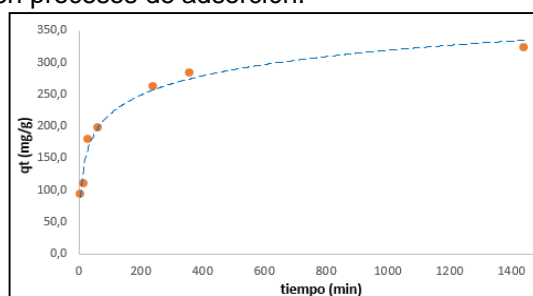
**Pastrana Romina<sup>a\*</sup>, Arroyo Julio<sup>a</sup>, Avila Graciela<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina, A4408FVY

\* e-mail: romina.pastrana rp@gmail.com

Las arcillas son un componente natural del suelo, de alta capacidad de adsorción y bajo costo. Su estructura de silicatos en capas con cationes entre ellas conduce a propiedades químicas y mecánicas únicas. Las superficies de sílice hidrófilas pueden volverse organófilas con la inclusión de cationes de alquilamonio, como los aminoácidos<sup>1</sup>, las sustancias más básicas que constituyen las proteínas de un organismo y están asociadas con las actividades de la vida<sup>2</sup>. Estos nuevos materiales con carácter lipofílico (arcilla-aminoácido) pueden ser utilizados como soportes o adsorbentes de diferentes principios activos/contaminantes. Así, actualmente, se encuentran en el centro de campos de estudios muy diversos, como la fabricación de nanocompuestos: este nuevo nanomaterial puede ser incorporado a películas y recubrimientos comestibles utilizados en el revestimiento y protección de productos alimenticios, siendo soporte de sustancias orgánicas antioxidantes y/o antimicrobianas, con el fin de preservar la calidad y alargar la vida útil de los mismos. Este material también puede ser utilizado en administración de fármacos, biorremediación de suelos, catálisis de polímeros biológicos, entre otras aplicaciones<sup>1</sup>. Por lo tanto, es importante caracterizar las interacciones entre aminoácidos y minerales de arcilla.

En este trabajo se evaluó la cinética de adsorción de L-lisina sobre una suspensión de arcilla montmorillonita sódica, homoionizada con NaCl. Previo a los ensayos, se eliminó el Cl<sup>-</sup> por centrifugación y se separó la fracción de partículas < 200 µm por decantación. Se determinó la CIC (Capacidad de Intercambio Catiónico) empleando el método de adsorción de [Cu(en)2]<sup>2+</sup>. El tiempo de equilibrio de adsorción se obtuvo mediante ensayos batch, poniendo en contacto suspensiones de igual concentración de arcilla con una solución de L-lisina en agitación a 25°C durante diferentes tiempos, desde 5 minutos hasta 24 horas, con posterior separación por centrifugación. La experiencia se realizó por triplicado. Finalmente, la lisina remanente en la fase acuosa (no adsorbida) se cuantificó mediante Espectrofotometría de Absorción Molecular, utilizando como reactivo ninhidrina, el cual reacciona con los aminoácidos para dar un compuesto característico de color azul-violeta llamado púrpura de Ruhemann<sup>3</sup>. Los resultados se ajustaron con modelos matemáticos utilizados comúnmente en procesos de adsorción.



Pseudo segundo orden	
$q_e \text{ exp}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	323,8
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,0001
$q_e \text{ cal}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	333,3
$R^2$	0,9987

Los resultados demuestran que la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla es de 87,8 meq/100g. Por otra parte, se observó que el tiempo de equilibrio fue de 24 horas (imagen), dato útil para futuros ensayos en condiciones de equilibrio e isotermas. Mediante el modelo matemático se observó que los datos se ajustan a una cinética de pseudo segundo orden (tabla), que predice un valor de  $q_e$  aproximado al obtenido experimentalmente. Esto refleja que la lisina se une a por lo menos dos sitios de unión diferentes sobre la superficie del adsorbente.

<sup>1</sup>Davis, A. M., Joanis, G., & Tribe, L. (2008). Molecular modeling of polymer–clay nanocomposite precursors: Lysine in montmorillonite interlayers. *Journal of computational chemistry*, 29(6), 983-987.

<sup>2</sup>Zhu, S., Xia, M., Chu, Y., Khan, M. A., Lei, W., Wang, F., ... & Wang, A. (2019). Adsorption and desorption of Pb (II) on L-lysine modified montmorillonite and the simulation of interlayer structure. *Applied Clay Science*, 169, 40-47.

<sup>3</sup>Bracco, M. F. (2018). Determinación del contenido de BCAA en suplementos dietarios (Doctoral dissertation, Universidad de Belgrano-Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-Licenciatura en Ciencias Químicas).

Especial agradecimiento al CIN por el otorgamiento de una beca EVC, en la cual se encuadra el presente trabajo.

## Characterization of PM<sub>10</sub> atmospheric particles in northern Mexico using cutting-edge analytical techniques

Michael Pérez-Rodríguez<sup>a</sup>, F.E. Longoria Rodríguez<sup>b</sup>, Yasmany Mancilla<sup>a</sup>, Karim Acuña-Askar<sup>c</sup>, Alberto Mendoza<sup>a</sup>, Lucy T. González<sup>a\*</sup>, Roberto Gerardo Pellerano<sup>d\*</sup>

<sup>a</sup> Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Monterrey, N.L., México, C.P. 64890

<sup>b</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV-Mty), Apodaca, N.L., México, C.P. 66628

<sup>c</sup> Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Medicina, Monterrey, N.L., México, C.P. 64460

<sup>d</sup> Universidad Nacional del Nordeste, IQUIBA-NEA, UNNE-CONICET, Corrientes, Argentina, C.P. 3400

\* e-mail: lucy.gonzalez@tec.mx; roberto.pellerano@comunidad.unne.edu.ar

Exposure to atmospheric particulate matter (PM) has become a growing concern due to its potential toxicity<sup>1</sup>. These airborne particles, especially those smaller than 10 µm (PM<sub>10</sub>), can contain a variety of toxic substances, including heavy metals, organic compounds, and harmful chemicals. Inhalation of MP can have adverse effects on human health, like respiratory, cardiovascular, and systemic diseases<sup>2</sup>. Understanding the toxicity of PM and its implications for public health is therefore essential to develop effective mitigation policies and measures to reduce exposure and protect air quality. In this study, we examined the chemical and morphological characteristics of particulate matter smaller than 10 µm (PM<sub>10</sub>) collected in three cities in Mexico. Samples were analyzed through cutting-edge analytical techniques, including X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), micro-Raman spectroscopy (MRS), and X-ray diffraction (XRD). Health risks were assessed by determining parameters such as the hazard ratio and the incremental risks of cancer throughout life<sup>3</sup>. The highest PM<sub>10</sub> concentrations were observed in the Monterrey Metropolitan Area, followed by Chihuahua and Ciudad Juárez, with average concentrations ranging between 29.80 and 78.86 µg/m<sup>4</sup>. The most abundant elements in all three study sites were Fe, Cu, and Zn. At the surface level, the aliphatic and aromatic groups were the main contributors to the C1s signal in the Metropolitan Area of Monterrey and Ciudad Juárez, while in Chihuahua, the aliphatic and carbonate groups predominated<sup>5</sup>. Iron-rich particles with spheroidal morphologies were predominant in the Monterrey Metropolitan Area, whereas regular morphologies were observed in a higher proportion in Chihuahua and Ciudad Juárez, indicating the influence of different emission sources<sup>4</sup>. The lead battery manufacturing industry was identified as the primary source associated with the emissions of irregular particles rich in Pb, while particles with prismatic morphologies were linked to minerals in the Earth's crust<sup>6</sup>. Estimates of the cumulative risk of cancer suggest a moderate potential health risk, which implies the need for preventive and corrective actions to improve air quality in the three cities. This research underscores the importance of knowing the chemical composition of PM<sub>10</sub> in the ambient air to design policies to reduce the emissions of polluting particles into the air. Furthermore, the analytical techniques combined with receptor models served as a new chemical approach to distinguishing emission sources from similar locations.

<sup>1</sup> Kumar RP, Perumpully SJ, Samuel C, Gautam S, *Stoch Environ Res Risk Assess* 37 (2023) 453–465.

<sup>2</sup> Manigrasso M, Costabile F, Di LL et al., *Environ Int* 141 (2020) 105714.

<sup>3</sup> USEPA. Risk assessment guidance for Superfund: volume III - part A, process for conducting probabilistic risk assessment III (2001).

<sup>4</sup> González LT, Longoria-Rodríguez FE, Sánchez-Domínguez M et al., *J Environ Sci* 74 (2018) 32–49.

<sup>5</sup> Atzei D, Fantauzzi M, Rossi A et al., *Appl Surf Sci* 307 (2014) 120–128.

<sup>6</sup> Longoria-Rodríguez FE, González LT, Mancilla Y et al., *Toxics* 9 (2021) 37.

## Método analítico para la detección y cuantificación de harmina en presencia de $\alpha$ -ciclodextrina sobre matriz de orina.

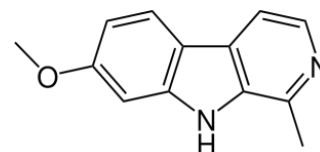
**Pedro J. Peña H.<sup>a,b</sup>, Alicia V. Veglia<sup>a,b\*</sup>**

<sup>a</sup> Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Orgánica. Haya de la Torre y Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina, X5000HUA.

<sup>b</sup> Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba, INFIQC-CONICET

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

La harmina (**HNA**) es un alcaloide fluorescente del tipo  $\beta$ -carbolina inhibidora de la enzima monoaminoxidasa que se encuentra presente en varias especies de plantas, principalmente en aquellas pertenecientes a los géneros *Peganum*, *Passiflora* y *Banisteriopsis*. Su uso terapéutico en el tratamiento del Alzheimer y el Parkinson (**HNA**) ha sugerido efectos psicofarmacológicos positivos, así como mejorar la memoria y el aprendizaje. Sin embargo, una dosis excesiva de **HNA** puede causar toxicidad sobre el sistema nervioso y producir temblor, que estaría relacionado con el sistema de glutamato.<sup>1</sup> En este sentido, se han reportado diversos casos de intoxicación por el consumo de la decocción conocida como "Ayahuasca", un brebaje que contiene parte de la liana *Banisteriopsis caapi* como uno de sus componentes principales, detectando y cuantificando la presencia de **HNA** luego de su ingestión a través de distintas técnicas analíticas sobre matrices de sangre, orina, saliva o sudor.<sup>2,3</sup> Esto motivó el estudio de la interacción supramolecular de este analito con  $\alpha$ -ciclodextrina ( **$\alpha$ CD**) mediante espectroscopía de Fluorescencia (**F**). Se observó un incremento en el área de **F** de **HNA** en presencia de concentraciones crecientes de  **$\alpha$ CD** (hasta 1 mM), con una constante de asociación ( **$K_A$** ) para el complejo **HNA- $\alpha$ CD** de  $(2,5 \pm 0,9) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  (25,0 °C y pH= 6,994) y una relación de rendimientos cuánticos de fluorescencia entre el analito complejoado y el libre de  $(1,6 \pm 0,3)$ . Los límites de detección (**LOD**) y de cuantificación (**LOQ**) de la curva de calibrado de **HNA** con 1 mM de  **$\alpha$ CD** fueron  $(1,56 \pm 0,02) \text{ nM}$  y  $(4,73 \pm 0,05) \text{ nM}$ , respectivamente. Se realizaron ensayos de recuperación (**R**) de la **HNA** en agua de canilla y en orina humana recolectada durante 24 h, empleando tres niveles diferentes de concentración y triplicados en cada caso. Se determinó una **R** del 97 % de **HNA** en muestras al 40 % de agua de canilla. Dadas las características ácido- básicas de la **HNA** ( $\text{p}K_a = 7,6$ ) la matriz de orina conservada a pH 2, se alcalinizó hasta pH = 9,00, se extrajo con éter etílico, evaporó y retomó en metanol. Con este procedimiento la **R** absoluta fue del 84 % y la **R** aparente fue del 103 % en soluciones conteniendo 2 % de extracto metanólico. La metodología aplicada demuestra de manera efectiva la recuperación del analito de interés al emplear una matriz compleja como la orina humana. Además, el **LOD** obtenido es comparable con los valores reportados utilizando otras técnicas analíticas.<sup>4,5</sup> La **F** de sistemas supramoleculares se destaca como una opción ventajosa por su simplicidad y rapidez, con un equipamiento más económico y versátil.



<sup>1</sup>Zhang Y, Li S, Wang Y, Deng G, Cao N, Ding W, Wu C, Wang Y, Cheng X, Wang C. Potential pharmacokinetic drug-drug interaction between harmine, a cholinesterase inhibitor, and memantine, a non-competitive N-methyl-D-aspartate receptor antagonist, *Molecules* 24 (2019) 1430.

<sup>2</sup>Tavares L, Monedeiro F, Mozaner D, Spinosa B. Investigation of Ayahuasca  $\beta$ -carboline alkaloids and tryptamine in sweat samples from religious community participants by GC-MS, *J. Anal. Toxicol.* (2020) 44:601–609.

<sup>3</sup>Yritia M, Riba J, Ortuño J, Ramirez A, Castillo A, Alfaro Y, De la Torre R, Barbanoj MJ. Determination of N,N-dimethyltryptamine and  $\beta$ -carboline alkaloids in human plasma following oral administration of Ayahuasca, *J. Chromatogr. B* 779 (2002) 271–281.

<sup>4</sup>Stanković D, Mehmeti E, Svorc L, Kalcher K. New electrochemical method for the determination of  $\beta$ -carboline alkaloids, harmalol and harmine, in human urine samples and in *Banisteriopsis caapi*, *Microchem. J.* 118 (2015) 95-100.

<sup>5</sup>McIlhenny EH, Riba J, Barbanoj MJ, Strassman R, Barker SA. Methodology for and the determination of the major constituents and metabolites of the Amazonian botanical medicine Ayahuasca in human urine, *Biomed. Chromatogr.* (2011) 25: 970–984.

## Desarrollo de nuevas plataformas en dispositivos analíticos basados en papel modificados con Redes Metal-Orgánicas para la detección de metales pesados en muestras de agua.

**S.V. Piguillem<sup>a\*</sup>, A. Valverde<sup>a</sup>, G. Gomez<sup>b</sup>, M.A. Fernández-Baldo<sup>a</sup>, M.L. Scala-Benuzzi<sup>a</sup>, F. Bertolino<sup>a</sup>, G.A. Messina<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Química de San Luis (INQUISAL-UNSL-CONICET), Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, San Luis, Argentina, D5700BWS

<sup>b</sup> Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET-UNSL), San Luis, Argentina.  
\*e-mail: sofiapiguillem@gmail.com

Las redes Metal-Orgánicas, conocidas como MOFs<sup>1</sup>, son compuestos de estructura cristalina definida que poseen alta capacidad para aumentar el área superficial de una superficie.

El objetivo principal fue la innovación de una nueva plataforma para sensado, y para ello fue sintetizado el MOF MIL-125\_NH<sub>2</sub><sup>2</sup>. Su síntesis fue llevada cabo en condiciones solvotermales utilizando como centro metálico al Titanio, y como ligando orgánico al ácido 2-aminotereftálico. Dicho material fue caracterizado mediante DRX, SEM, EDS Y FTIR, obteniendo una fase pura del mismo, de morfología esférica y de tamaño de partícula de  $0,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Por otro lado, se diseñaron dispositivos analíticos basados en papel (DAPs) los cuales fueron tratados con plasma de oxígeno para oxidar los grupos de la celulosa y finalmente fueron impregnados con una dispersión al 0,5% del MOF en solución tampón fosfato pH 7,2. Sobre el papel modificado con MIL-125\_NH<sub>2</sub> fue inmovilizada la enzima fosfatasa alcalina (FAL), en una concentración óptima de  $1 \text{ mg mL}^{-1}$ . Ciertos metales pesados inhiben la actividad de FAL y además son de gran preocupación debido a su elevada toxicidad y contaminación ambiental. Es por ello que, para determinar la concentración de metales como el cobre, el mercurio y el plomo en muestras de agua, se realizó un monitoreo de la respuesta enzimática.

La detección fue realizada por láser fluorescencia inducida por láser (LIF) utilizando un láser de estado sólido (excitación  $\lambda$  430 nm, emisión  $\lambda$  458 nm), midiendo la respuesta enzimática mediante la fluorescencia generada por la actividad de la FAL utilizando el sustrato 4-metilumbeliferil fosfato (MUP), que se convierte en metilumbeliferona (MU) en presencia de la enzima.

Como resultado se observó que la respuesta fluorescente de la actividad de la enzima disminuía de manera proporcional al aumento de las concentraciones de las soluciones de iones metálicos, debido a que concentraciones más elevadas de metales causan una inhibición mayor en la actividad de FAL.

Se obtuvo un rango lineal para Cu<sup>2+</sup> de 0,02 a 20  $\mu\text{M}$  y un LOD de 15 nM; para Hg<sup>2+</sup> el rango lineal fue de 0,001 a 3  $\mu\text{M}$  y un LOD de 2 nM y para Pb<sup>2+</sup> un rango lineal de 0,05 a 80  $\mu\text{M}$  y un LOD de 4,3 nM.

Este método ofrece varias ventajas, como una alta sensibilidad, rápida respuesta analítica y la posibilidad de detectar múltiples metales pesados en muestras de agua. Además, al utilizar detección por LIF, se obtiene una señal de detección más robusta y menos propensa a interferencias que otros métodos convencionales.

<sup>1</sup> Batten SR, Champness NR, Chen XM, Garcia-Martinez J, Kitagawa S, Öhrström L, O'Keeffe M, Paik Suh M, Reedijk J, Pure and Applied Chemistry 85(8) (2013) 1715–1724.

<sup>2</sup> Dan-Hardi M, Serre C, Frot T, Rozes L, Maurin G, Sanchez C, Férey C, Journal of the American Chemical Society 131(31) (2009) 10857-10859.

## Estudio teórico y experimental de mezclas de solventes eutécticos naturales

**Pablo L. Pisano<sup>a,\*</sup>, Magdalena Espino<sup>b</sup>, María de los Ángeles Fernandez<sup>b</sup>,  
María F. Silva<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Química Rosario (QUIR-CONICET), Departamento de Química Analítica, Facultad de Cs. Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina S2002LRK

<sup>b</sup> Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM-CONICET), Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina M5528AHB

\* e-mail: pisano@iquir-conicet.gov.ar

La búsqueda de soluciones sustentables en el campo de la Química Analítica Verde plantea un importante desafío: el desarrollo de solventes amigables con el medio ambiente. En este contexto, han surgido los solventes eutécticos naturales (NADES), los cuales se componen de combinaciones de compuestos presentes en los procesos metabólicos celulares, como azúcares, ácidos orgánicos, aminoácidos y cloruro de colina. Las propiedades físicas y químicas de estos NADES, como la viscosidad, conductividad, densidad y polaridad, son determinadas por la naturaleza química de sus componentes y las interacciones entre ellos. Estas interacciones se establecen principalmente a través de fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno<sup>1</sup>. El objetivo de este trabajo fue estudiar la interacción entre las mezclas de NADES compuestos por ácido láctico-glucosa-agua (LGH) y ácido cítrico-glicerol-agua (CGIH), con la intención de racionalizar la evidencia experimental encontrada respecto de sus distintos comportamientos como solventes de extracción. Estos NADES fueron seleccionados en base a que fueron empleados en el diseño de un recubrimiento comestible en estudios previos.<sup>2</sup> Con ese fin, se estudiaron LGH y CGIH por separado, su mezcla (LGH + CGIH), y también una combinación preparada *in situ* de los 5 componentes, mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN de <sup>1</sup>H) utilizando el efecto nuclear Overhauser (NOE) para analizar las proximidades espaciales de los distintos átomos de hidrógeno de cada compuesto y la formación de distintos enlaces de hidrógeno intermolecular.

Además, se realizó un modelo teórico para estudiar en profundidad las posibles interacciones entre todos los compuestos que forman los NADES. El estudio teórico se llevó a cabo utilizando el método híbrido ONIOM (M062x/6-31+G(d,p):uff).<sup>3,4</sup> Esta metodología permite aproximar el cálculo de un sistema real de muchos átomos modelando sólo una pequeña cantidad de átomos centrales con un nivel elevado de teoría (M062x/6-31+G(d,p), DFT), acoplándolo con el cálculo del resto de los átomos con un nivel de teoría inferior (uff, mecánica molecular). El sistema a modelar con el nivel elevado consistió en una molécula de cada componente de los NADES (ácido láctico, glucosa, ácido cítrico y glicerol), las cuales fueron modeladas en un entorno de 10 moléculas de cada solvente eutéctico.

En los espectros de RMN de <sup>1</sup>H en donde se irradiaron los hidrógenos de una mezcla de ácido láctico, glucosa, ácido cítrico y glicerol (es decir, todos los componentes que forman la mezcla), se observó la existencia de NOEs no presentes en muestras generadas por una mezcla de LGH y CGIH formados previamente al experimento. En general, la intensidad del NOE observado fue mayor cuando se irradió la señal correspondiente a los NADES generados *in situ*. Esto indicaría la existencia de nuevas interacciones intermoleculares entre los NADES cuando estas mezclas son formadas desde sus componentes individuales. El estudio teórico permitió racionalizar la evidencia experimental, confirmando las interacciones intermoleculares fuertes del tipo puente de hidrógeno con distancias entre 1,81 y 1,97 Å.

<sup>1</sup> Espino *et al.*, Trends in Analytical Chemistry 76 (2016) 126.

<sup>2</sup> Boiteux *et al.*, Food Chem 406 (2023), 135054.

<sup>3</sup> Chung, L. W. *et al.*, Chem. Rev., 115 (2015), 5678. <sup>4</sup> Zhao, Y., Truhlar, D. G., Acc. Chem. Res. 41 (2008) 157. Agradecimientos CONICET, ANPCyT, UNR, UNCuyo.

## Evaluación de tamaño y morfología de nanopartículas de plata empleando espectroscopía UV-Vis y NIR acoplado al análisis multivariado

**Denise Belén Pistonesi<sup>\*a</sup>, Valber E. de Almeida<sup>b</sup>, André O. Costa<sup>c</sup>, Paula V. Messina<sup>a</sup>, Marcelo F. Pistonesi<sup>a</sup>.**

<sup>a</sup> Departamento de Química-INQUISUR, UNS, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina

<sup>b</sup> Universidad Estadual da Paraíba

<sup>c</sup> Fundación Parque Tecnológico da Paraíba

\* e-mail: denise.pistonesi@uns.edu.ar

Las nanopartículas de plata (AgNPs) son ampliamente utilizadas debido a sus propiedades ópticas únicas, las cuales dependen de su forma y tamaño. Por otro lado, presentan distintos plasmones de resonancia superficial (LSPR) en las regiones del UV- Vis y el infrarrojo cercano (NIR) en función de su morfología. La posibilidad de ajustar y controlar las propiedades ópticas de las AgNPs mediante la modificación de su forma y tamaño las convierte en materiales versátiles y prometedores en diversos campos, incluyendo medicina, electrónica, ciencia de materiales, etc.

La caracterización de las AgNPs es fundamental para comprender y evaluar sus propiedades físicas, químicas y biológicas. Una de las técnicas más utilizadas es la espectroscopía electrónica de transmisión (TEM) que permite determinar su tamaño, forma y distribución. Sin embargo, esta técnica requiere equipos costosos y pasos previos a la observación en TEM, lo que agrega complejidad y tiempo al procedimiento. Asimismo, la posición de las bandas de LSPR permite inferir la forma de las mismas y su polidispersión, de manera accesible y económica.

El objetivo de este trabajo consiste en realizar un estudio multivariado para determinar distintas proporciones de nanopartículas de plata de diferentes formas y tamaños que permita simplificar y agilizar la etapa de caracterización. Este estudio multivariado se realiza preparando cincuenta y tres mezclas por triplicado con distintas proporciones de cada una de las AgNPs (sintetizadas en el laboratorio) y se registran los correspondientes espectros UV-VIs y NIR. Los mismos se analizan utilizando el modelo del diagrama de mezclas ternarias.

La síntesis de AgNPs de diferente forma y tamaño permite obtener nanopartículas de forma triangular, hexagonal y esférica con un tamaño promedio de 65 nm, 60 nm y 10 nm respectivamente. Esta síntesis se realiza en un sistema Flow-Batch, empleando una sal de plata como precursor y glucosa como agente reductor<sup>1</sup>.

En cuanto al procesamiento de los espectros obtenidos del diseño, se utilizó mínimos cuadrados parciales PLS (siglas en inglés de Partial Least Squares) y se procesaron en el software de código abierto Matlab. La conformidad de los modelos construidos se evaluó utilizando una herramienta de validación cruzada completa llamada Leave On out, en la cual las muestras del conjunto de calibración se utilizan para validar los modelos construidos.

<sup>1</sup> Pistonesi, Denise Belén, Belén, Federico, Messina, Paula Verónica. Desarrollo de un sistema Flow-batch para la síntesis verde de nanopartículas de plata de morfología controlada. Congreso Uruguayo de Química Analítica, 2022.



## “ESTRATEGIA METABOLÓMICA NO DIRIGIDA PARA ESTUDIAR EL EFECTO DE LA INGESTA DE COMPUESTOS BIOACTIVOS PROVENIENTES DE MATRICES VEGETALES”

**Ramirez, Daniela A.<sup>a,b</sup>; Fernández-Ochoa, Álvaro<sup>c</sup>; Allogia, Florencia P.<sup>a</sup>; Bafumo, Roberto F.<sup>a</sup>; Segura-Carretero<sup>c</sup>, Antonio; Manucha, Walter<sup>d</sup>; Camargo, Alejandra B.<sup>a,b\*</sup>**

<sup>a</sup> Grupo de Cromatografía para Agroalimentos, IBAM CCT Mendoza, Argentina, 5507

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina

<sup>c</sup> Grupo AGR 274 Bioactive Ingredients, Depto. Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Granada, España

<sup>d</sup> Grupo de Farmacología Experimental Básica y Traslacional IMBECU, CCT Mendoza – Facultad de Ciencias Médicas, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina

\* e-mail: acamargo@fca.uncu.edu.ar

La metabolómica, como herramienta analítica, ofrece una visión holística de gran cantidad de datos biológicos. Así puede utilizarse este tipo de estudios para analizar los cambios producidos en el organismo luego del consumo de alimentos, y a su vez determinar marcadores químicos que nos den un indicio del camino recorrido por los compuestos bioactivos originales<sup>1</sup>. Siguiendo estos preceptos, se desarrollaron tareas en colaboración con el Grupo de Ingredientes Bioactivos (Depto. Qca. Analítica, UGR) para abordar de manera crítica el destino fisiológico de compuestos bioactivos asociados a micro-hortalizas de Brásicas con gran potencial funcional, mediante un enfoque metabolómico no dirigido y quimiométrico. Para ello se trabajó sobre la caracterización metabolómica tanto de la matriz vegetal -muestras de hortalizas de coliflor -*Brassica oleracea* var. *Botrytis*- como de sus productos metabolizados en diferentes muestras biológicas (plasma y orina). Para el estudio de intervención dietaria se empleó un modelo de ratas de laboratorio -n=6-, aplicando una dieta con 5% de dosis de micro-hortalizas liofilizadas incorporadas a la alimentación normal de los animales durante 24 hs o durante 4 semanas, comparando frente a grupos control con dieta sin intervención. Todas las muestras fueron analizadas empleando cromatografía en Fase Reversa, mediante UHPLC-ESI-QTOF. La detección de las masas se hizo tanto en modo de ionización negativo como positivo abarcando un rango de 50 a 1500 m/z. Los metabolomas fueron luego procesados según Klávus et al., 2020<sup>2</sup>, empleando MZmine versión 2.53 para selección de masas, alineamiento y agrupación. Posteriormente se empleó el paquete “NOTAME (v 0.1.2)” de R para filtrar señales contaminantes y con baja calidad, normalizar señales y visualizar datos para su posterior análisis estadístico multivariado. De las muestras vegetales se ha logrado avanzar en la anotación de 38 analitos, incluidos glucosinolatos alifáticos e indólicos y diversos compuestos fenólicos. En las muestras biológicas, análisis multivariados de tipo de PLS-DA y Fold-change permitieron clasificar los tres grupos de animales (control, tratadas aguda y tratadas crónica), encontrando más de 50 señales discriminantes (VIP score mayor a 2.5), de las cuales han podido anotarse compuestos con importantes funciones antiinflamatorias como esfingolipidos y glicerofosfolípidos, y cardiolipina.

1. Fernández-Ochoa, Á. *et al.* Recent Analytical Approaches for the Study of Bioavailability and Metabolism of Bioactive Phenolic Compounds. *Molecules* **27**, (2022).

2. Klávus, A., Kokla, M., Noerman, S. & Koistinen, V. M. “ Notame ”: Workflow for Non-Targeted LC – MS Metabolic Profiling. **10**, (2020).

## Título “Aplicaciones de la Química Analítica para determinar condiciones óptimas de secado de excedente de pera”

**Ranea Vera, Inés María<sup>a\*</sup>, Fabani, María Paula<sup>a</sup>, Rodríguez, Ana Rosa<sup>b</sup>, Román Barón, Celia<sup>c</sup>**

<sup>a\*</sup> Universidad Nacional de San Juan, San Juan, San Juan, Argentina, CP: 5400

<sup>a</sup> Instituto de Biotecnología, Facultad de Ingeniería, UNSJ, San Juan, San Juan, Argentina, CP: 5400 b UNSJ, PROBIEN (CONICET-UNCo), San Juan, San Juan, Argentina, CP: 5400

<sup>c</sup> Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNSJ, San Juan, San Juan, Argentina, CP: 5400

\* inesm.ranea@gmail.com

### Introducción

Un sistema alimentario sostenible proporciona seguridad alimentaria y nutrición sin poner en riesgo las bases económica, social y ambiental de las generaciones futuras<sup>1</sup>. Los alimentos secos, especialmente frutas y verduras, se pueden almacenar y transportar a un costo relativamente bajo, conservando parámetros nutritivos y sensoriales<sup>2</sup>, optimizando el aprovechamiento de recursos<sup>3</sup>. En este sentido, la combinación de métodos térmicos con pre-tratamiento osmótico en alimentos (fruta) mejora el secado y los preserva para futuras rehidrataciones.

### Objetivo

Lograr calidad óptima del producto final (pera deshidratada) por medio de un proceso de tratamiento osmótico y posterior secado isotérmico.

### Materiales y métodos

El material tratado corresponde al descarte de la producción de pera (color, forma, tamaño o golpes) que aún conserva aptitud para ser consumido<sup>4</sup>. Las peras con cáscara y desprovistas de su parte central por medio de descarozador manual, fueron cortadas a mano en rodajas de  $2 \pm 0.1$  mm de espesor. Se prepararon soluciones de sacarosa comercial en agua destilada (20 y 45°Brix, medidos con refractómetro óptico manual) y se realizaron inmersiones de 30, 60, 120, 360 y 480 minutos. Luego las muestras de pera se secaron a 60, 70 y 80 °C hasta peso final constante.

Se realizó el ajuste de la cinética de secado a diferentes modelos matemáticos, para predecir el rendimiento del proceso en términos de humedad final y actividad de agua de las muestras tratadas. Se evaluó la conservación de las propiedades del producto en función de las variables concentración de solución osmótica y tiempo de pretratamiento, temperatura de secado, entre otros. Mediante técnicas analíticas se procedió a caracterizar químicamente el material a tratar y tratado<sup>5</sup> (sólidos solubles por refractometría; contenido de ácido málico por titulación con NaOH; pH con pehachímetro; madurez por medio de test de Lugol; actividad del agua con analizador de aw).

### Resultados

Se definió un modelo para predecir la velocidad de secado y la influencia de las variables de secado en los tiempos del mismo, evaluando el rendimiento del proceso y la calidad del producto final.

### Bases económicas, sociales y ambientales

Contribuir científicamente con una propuesta ecoamigable, para promover el aprovechamiento integral de pera de descarte (producto regional), minimizando el impacto ambiental.

### Discusión y breve conclusión

El método combinado seleccionado permite óptimas condiciones de conservación de pera deshidratada, mejora tiempos de procesos con mínimo impacto ambiental.

<sup>1</sup> Naciones Unidas, 2019.

<sup>2</sup> Zzaman, 2021. Application of immersion pretreatments and drying temperatures to improve the comprehensive quality of pineapple (Ananas comosus) slices.

<sup>3</sup> Decreto 246/2019.

<sup>4</sup> Cevilla, 2019. Caracterización físico-química de frutas donadas a la Fundación Banco de Alimentos de Córdoba. Facultad de Ciencias Médicas.

<sup>5</sup> AOAC. 1990. Official Methods of Analysis. Ed. Association of Official Analytical Chemists.

## Desarrollo de un Método de Screening para la determinación de Detergentes Aniónicos como SAAM.

Rocha, Luciana\*, Gonzalez Farias Eva, Miralles Soledad, Poliotti Victoria, Crema Natalia.

CEPROCOR, Córdoba, Córdoba, Argentina.

\* rochalucianavaleria@gmail.com.ar

Los surfactantes, utilizados en las formulaciones de detergentes, ingresan en aguas residuales principalmente por descargas de efluentes de lavado doméstico e industrial; por lo cual su cuantificación es de suma importancia en aguas residuales y superficiales. Dentro de los Surfactantes se pueden distinguir dos categorías, iónicos (aniónicos, catiónicos y anfóteros e híbridos) o no-iónicos. Los surfactantes aniónicos se encuentran entre las sustancias naturales y sintéticas que muestran actividad al azul de metileno (SAAM); motivo por el cual, la determinación de SAAM es precisa para valorar detergentes aniónicos. El método de referencia para su determinación según SMWW<sup>1</sup> es el 5540 C, el cual consiste en la formación de un par iónico entre el anión SAAM y el catión azul de metileno, complejo que es soluble en fase orgánica.

El objetivo planteado en el presente trabajo fue disminuir tiempos de análisis, consumo de reactivos y solventes, desarrollando un método rápido y cualitativo (screening), utilizando el mismo principio que el método de referencia.

El método de "screening" propuesto consistió en una reducción de volúmenes y simplificación de la etapa de extracción, eliminando el proceso de lavado del extracto, en consecuencia, no se eliminan las interferencias positivas. Esto presupone una tasa de falsos positivos elevada, pero se asume para los fines requeridos por el laboratorio, debido a que todas las muestras que arrojen resultado positivo serán cuantificadas con el método de referencia.

Para validar las modificaciones del método se evaluaron las siguientes características de desempeño: selectividad, capacidad de detección y robustez. Para selectividad se realizó una comparación en la respuesta para ambos métodos cualitativo (de estudio) y cuantitativo (de referencia) con 50 muestras de diferente procedencia. Adicionalmente se analizaron muestras con agregado de interferente negativo conocido, Sulfuro, en diferentes concentraciones y se evaluó la respuesta del método. La capacidad de detección fue evaluada para definir la concentración de corte entre resultados "positivos" y "negativos", para ello se midieron muestras de blanco fortificadas con el analito en un intervalo de concentraciones de 0,025 a 0,25 mg/L y se construyó una curva de respuesta de porcentaje de positivos y negativos vs concentración, a partir de esta prueba se determinó el LDM. Para evaluar la fiabilidad del método se determinó la robustez, para ello se realizaron ensayos con cambios extremos en pH, por ser una de las variables más críticas que podría presentarse en la aplicación de la técnica y que podría producir algún efecto en el desempeño del método.

Se concluyó que el método de "screening" para determinar detergentes aniónicos como SAAM es apropiado para el uso previsto. Los ensayos de validación demostraron que es un método sensible y robusto. Se determinó el nivel de corte entre "positivos" y "negativos" (0,2mg/L), respondiendo a la demanda del cumplimiento de las normativas vigentes. La aplicación de esta metodología permite cuantificar únicamente aquellas muestras que sean positivas en el método cualitativo logrando cumplir con los objetivos planteados.

<sup>1</sup> 5540 C .Anionic surfactants as MBAS. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMWW) 23 Edition (2017).

## Implementación de nanoestructuras de porfirina para la determinación de NO.

**Camila Romero<sup>a</sup>, Lucas Moreira <sup>a</sup>, Mariana Hamer<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias, Universidad de General Sarmiento (UNGS), Los Polvorines, Buenos Aires, Argentina, 1613.

\* e-mail: mhamer@campus.ungs.edu.ar

Las porfirinas y metaloporfirinas son ampliamente utilizadas en la creación de sensores debido a sus propiedades ópticas y químicas únicas. Su estructura química permite la interacción selectiva con diferentes analitos, lo que los convierte en excelentes materiales para la detección y sensado de diversas sustancias. Además, estas moléculas constituyen uno de los bloques de construcción de estructuras supramoleculares con características aún más novedosas<sup>1</sup>. En este trabajo se presenta la implementación de nanoestructuras por agregación espontánea de metaloporfirinas solubles en agua (Me-TPPS&Me-TMPyP, donde Me: Ni(II); Fe(III)) para la detección óptica de NO depositadas sobre superficies transparentes<sup>2</sup>. Las nanoestructuras obtenidas se caracterizaron por UV-vis, Raman, SEM y TEM y se evaluó la espectroscopia de absorción de los sistemas y los cambios espectrales producidos por distintas concentraciones de monóxido de nitrógeno (NO). Las imágenes SEM mostraron la morfología y el tamaño distintivos de cada uno de las nanoestructuras formadas, demostrando que las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  junto con los enlaces de hidrógeno, la formación de complejos inter-metálicos y las fuerzas electrostáticas ofrecen una plataforma versátil para controlar el mecanismo de agregación dependiendo del metal central de la porfirina<sup>3</sup>. Los espectros UV-visible de las nanoestructuras mostraron una respuesta muy sensible a la concentración de NO. La banda de Soret, característica de las porfirinas, a 400 nm se corre hacia el rojo proporcionalmente con la concentración de NO. En las condiciones ensayadas, utilizando soluciones acuosas de NO y de un dador de NO, el sensor óptico presenta un rango lineal frente a concentraciones crecientes de monóxido de nitrógeno de 5 a 150 ppm con un límite de detección de 0,1 ppm (S/N = 5). Es importante tener en cuenta que el monóxido de nitrógeno es un gas tóxico y su exposición a concentraciones elevadas puede tener efectos perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente. Por lo tanto, es necesario tomar medidas de control y regulación para limitar las emisiones de NO en la industria y en los sistemas de escape de vehículos<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Hamer M, Caraballo RM, Eaton PJ, Medforth C, J.Porphyrins Phthalocyanines 23 (2019) 526–533.

<sup>2</sup>Caraballo MR, Onna DA, López Abdala N, Soler Illia GJAA, Hamer M, Sens and Act B309 (2020) 127712.

<sup>3</sup>Medforth CJ, Wang Z, Martin KE, Song Y, Jacobsen JL, Shelhutt JA, Chem. Commun. 47 (2009) 7261.

<sup>4</sup>Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, División de Toxicología, 1600 Clifton Road NE, Mailstop F-32, Atlanta, GA 30333. [http:// www.atsdr.gov/es/](http://www.atsdr.gov/es/)

### Agradecimientos

Se agradece a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y a la UNGS por la financiación de este trabajo a través del programa PICTO-UNGS (PICTO 2021-UNGS 00002). M.H es miembro del CONICET.

## Determinación de imidacloprid en aguas naturales empleando fluorescencia foto-inducida y análisis quimiométrico

**Yasmin L. Safe<sup>a\*</sup>, Railson Ramos<sup>b</sup>, Valber Elias<sup>b</sup>, André Costa<sup>c</sup>, Marcelo Avena<sup>a</sup>, Valeria Springer<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

<sup>b</sup> Universidade Estadual da Paraíba, Campina grande, Brasil.

<sup>c</sup> Alcalitech Automação e Instrumentação Analítica, Campina Grade, Paraíba, Brasil.

\* e-mail: yasminsafe@gmail.com.ar

Los neonicotinoides son una de las familias de insecticidas más utilizada en el mundo debido a su alta eficacia, versatilidad y bajas dosis de aplicación<sup>1-3</sup>. Estos son utilizados para el control de plagas en agricultura, piscicultura y en sitios urbanos, además de emplearse en productos veterinarios<sup>2</sup>. El primer neonicotinoide en salir al mercado, el imidacloprid (IMI), posee alta toxicidad y persistencia, gran solubilidad en medio acuoso y baja tasa de degradación por fotólisis, en consecuencia, su aplicación excesiva o inadecuada constituye un potencial riesgo de contaminación en cuerpos de agua<sup>1,4</sup>. Por esta razón, resulta fundamental el desarrollo de nuevas estrategias para su cuantificación a bajas concentraciones.

En base a la problemática planteada, en este trabajo se propone el desarrollo de un método espectrofluorimétrico, asistido quimiométricamente, para la determinación de IMI a nivel de trazas. Si bien este insecticida presenta escasa fluorescencia en medio acuoso, la irradiación con luz UV genera un foto-producto fluorescente. En virtud de ello, se montó un sistema en flujo semi-automático compuesto por una cámara de cuarzo y una lámpara UV ( $\lambda=185-254$  nm, 5 W), para la irradiación continua de 10,00 mL de solución acuosa de IMI (pH 9,0). Posteriormente, se midió la señal fluorescente a distintos tiempos de exposición (30 – 1200 segundos), a fin de obtener las matrices de excitación-emisión correspondientes para un intervalo de concentraciones entre 0,50 - 5,00  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Del análisis de los datos obtenidos, se observó que a medida que aumenta el tiempo de irradiación la intensidad de fluorescencia se incrementa debido al foto-producto generado durante los primeros 10 minutos de exposición. Desde el punto de vista del modelado cinético, el ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo primer orden fue satisfactorio ( $R^2 > 0,90$ ). Por otra parte, los conjuntos de datos de calibración para cada tiempo de exposición se evaluaron mediante regresión lineal. Se obtuvo una correlación adecuada entre la señal de fluorescencia y la concentración de IMI en medio acuoso mediante el método de mínimos cuadrados parciales (PLS) con un  $R^2 > 0,90$ . A partir de los resultados preliminares obtenidos, se propone aplicar la metodología planteada al análisis de muestras de aguas superficiales colectadas en zonas agrícolas. Para ello, se acoplará al sistema propuesto un procedimiento SPE para la extracción del insecticida en las muestras reales empleando como adsorbente un material magnético carbonoso (CA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 90:10) y trabajando a pH 7,0. La desorción de IMI se realizará con agua a pH alcalino alcanzando aproximadamente un 100% de desorción.

<sup>1</sup>Buszewski B, Bukowska M, Ligor M, Staneczko-Baranowska I, Environmental Science Pollution Research, 26 (2019) 34723-34740.

<sup>2</sup>Simon-Delso N, Amaral-Rogers V, Belzunces LP, et al, Environmental Science Pollution Research, 22 (2015) 5-34.

<sup>3</sup>Zhang D, Lu S. Environment International, 163(2022) 107201

<sup>4</sup>Craddock HA, Huang D, Turner PC, Quirós-Alcalá L, Payne-Sturges DC, Environmental Health: A Global Access Science Source, 18(2019)1-16.

## Remoción de contaminantes emergentes utilizando solventes eutécticos profundos naturales

**Samuelsen Lucea, Claus<sup>a\*</sup>, Lorenzetti, Anabela S.<sup>a</sup>, Gomez, Federico J.V.<sup>b</sup>, Silva, María Fernanda<sup>b</sup>, Domini, Claudia E.<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> INQUISUR UNS-CONICET, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000 b IBAM-CONICET, Chacras Coria, Mendoza, Argentina, 5500

\* e-mail: clausamuelsen@gmail.com

Durante los últimos años, los contaminantes emergentes (CE) se han encontrado en medios acuáticos lo que genera preocupación debido a los posibles efectos adversos en el ambiente y en la salud humana. Aunque algunos de estos contaminantes han sido identificados hace más de dos décadas, su creciente concentración representa un riesgo para los seres vivos<sup>1</sup>. Por esta razón, es necesario garantizar la calidad del agua natural y de consumo.

Los solventes eutécticos profundos naturales (NADES) se investigan como reemplazo de solventes convencionales más perjudiciales para el ambiente. Son una mezcla de compuestos comunes en las células, como azúcares, aminoácidos, ácidos orgánicos y derivados de la colina, cuya principal fuerza impulsora son las uniones por puente de hidrógeno, lo que resulta en un sistema eutéctico con un punto de fusión mucho más bajo que los componentes individuales, incluso cientos de grados centígrados inferior. En este sentido, el uso de NADES como agentes de remoción de CE está siendo estudiado<sup>2</sup>.

En este trabajo se realizó un estudio de remediación de diversos fármacos utilizando NADES de carácter hidrofóbico: citronelol:mentol 1:1, (CM) citronelol:alcanfor 3:2 (CA), citronelol:borneol 2:1 (CB) y timol:láctico 1:4 (TL). Se analizó la capacidad de remoción de estos solventes mediante espectroscopía UV-Visible del sobrenadante acuoso obtenido luego de la extracción. Como se observa en la tabla 1, la capacidad de remoción de los NADES aumenta al aumentar el coeficiente de partición de fármaco a extraer, siendo los analitos de menor polaridad completamente extraídos por todos los sistemas eutécticos usados.

Log(Kow)	Analito	CM	CA	CB	TL
3,97	Ibuprofeno	Verde	Verde	Verde	Verde
3,12	Ketoprofeno	Verde	Verde	Verde	Verde
2,1	Ketorolac	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Verde
0,28	Ciprofloxacina	Rojo	Rojo	Rojo	Amarillo
0,16	Atenolol	Rojo	Rojo	Rojo	Rojo
-0,07	Cafeína	Rojo	Rojo	Rojo	Rojo
-1,03	Norfloxacina	Rojo	Rojo	Rojo	Rojo

Tabla 1: Capacidad extractante de NADES sobre fármacos de diversos coeficientes de partición. Verde: extracción completa, amarillo: extracción parcial, rojo: no extrae.

<sup>1</sup> Petrović, Mira, Susana Gonzalez, and Damià Barceló, Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22.10 (2003): 685-696.

<sup>2</sup> María de los Ángeles Fernández, Joana Boiteux, Magdalena Espino, Federico J.V. Gomez, María Fernanda Silva, Natural deep eutectic solvents-mediated extractions: The way forward for sustainable analytical developments, *Analytica Chimica Acta*, 1038, (2018): 1-10.

## Empleo de un sistema de inyección secuencial para la preparación de una membrana mimética y la evaluación de los efectos membranotrópicos de un contaminante emergente

**Florencia San Román Nápoli<sup>a\*</sup>, M. Belén Sierra<sup>a</sup>, Carolina Acebal<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 8000.

\* e-mail: fsanromannapoli@gmail.com.ar

Los contaminantes emergentes (CECs) son compuestos de preocupación ambiental debido a que su presencia en el ambiente tiene potencial impacto en la salud humana y en los ecosistemas. Estos compuestos incluyen una variedad de sustancias, como productos farmacéuticos, productos de higiene personal, productos químicos industriales, entre otros. La utilización de liposomas como modelos de membranas permite anticipar el impacto de estas sustancias en términos de toxicidad en organismos, sin recurrir al uso de membranas biológicas ni a la experimentación con seres vivos<sup>1</sup>.

En este trabajo, se llevó a cabo la preparación, de forma automática, de una membrana modelo compuesta por Dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC) y se evaluó el efecto de un fármaco de uso masivo, losartan (LOS), sobre la permeabilidad de la misma realizando ensayos de liberación de la sonda fluorescente calceína. Para llevar a cabo la automatización, se diseñó un sistema de análisis de inyección secuencial (SIA) con la incorporación en línea de una cámara de mezclado para la preparación de la membrana. El sistema SIA consta de una bomba pistón, conectada a una válvula de multiposición (VMP) mediante un reactor de retención ("holding coil"). A su vez, la celda de preparación, termostata a 60°C, se acopló al sistema mediante los puertos de la VMP. El método de preparación se basó en la rápida inyección de una solución etanólica de DPPC (60  $\mu\text{L}$ , 150  $\mu\text{L s}^{-1}$ ) en agua ultrapura (1940  $\mu\text{L}$ ). Para el ensayo de liberación, se reemplazó el agua por una solución de calceína de 62,8  $\text{mg L}^{-1}$ , para encapsular la sonda dentro del liposoma. La agitación de la disolución fue asistida por aire (1100  $\mu\text{L}$ ), que se introdujo en el sistema como cualquier otro reactivo, y se envió a la celda (150  $\mu\text{L s}^{-1}$ ).

Se comprobó la formación del liposoma en agua utilizando las técnicas de potencial Zeta, tamaño, densidad y velocidad del sonido. Por otro lado, para remover la calceína extra-liposomal, la suspensión compuesta por el liposoma y calceína se centrifugó a 4000 rpm durante 10 min, se separó el sobrenadante y se re-suspendió en agua ultrapura. Se midió la intensidad de fluorescencia de la suspensión liposomal que contiene la calceína atrapada a 25 °C ( $I_{\text{ex}}= 452 \text{ nm}$  y  $I_{\text{em}}= 513 \text{ nm}$ ). Luego, se agregó al liposoma 50  $\mu\text{L}$  de una solución de LOS de 400  $\text{mg L}^{-1}$  y se midió el cambio en la intensidad de la señal fluorescente cada 5 min durante 30 min. El experimento finalizó con el agregado de 10  $\mu\text{L}$  de Tritón X-100 al 3%. La fracción de calceína liberada se calculó según Seiichi et al<sup>2</sup>.

Como conclusión, se logró preparar de forma automática una membrana modelo de DPPC, comparable con la membrana preparada de forma manual. Por otro lado, se observó una liberación constante de la calceína, lo que se puede atribuir a la perturbación de la superficie de la membrana por la presencia del contaminante.

<sup>1</sup>Miquel Oliver, Marc Roca-Jiménez, Manuel Miró, David J. Cocovi-Solberg, Talanta 209 (2020) 120600.

<sup>2</sup>Seiichi Morita, Chinatsu Sakai, Marika Sakamoto, Makoto Nishimoto, JCIS Open, 10 (2023) 100082.

## Determinación de elementos nutrientes y tóxicos en productos farmacéuticos de spirulina y evaluación de índices de incorporación debido a su ingesta.

**Sanchez, Mariana E., Balverdi, M. del Pilar, Gómez, Silvina N., Sales, Adriana M.**

Instituto de Química Analítica. Universidad Nacional de Tucumán. San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina, CP.4000.

\*e-mail: marianaelizabeths410@gmail.com

La spirulina es una microalga del tipo cianobacteria, con una gran variedad de macro y micronutrientes. Actualmente adquirió importancia, no solo por su composición química, en la que se destacan los contenidos de proteínas, vitaminas y lípidos, sino también por sus efectos benéficos para la salud. Se comercializa como suplemento alimenticio y la Organización Mundial de la Salud la recomienda como el alimento del futuro<sup>1</sup>. En el mundo se realizaron investigaciones sobre niveles de metales en esta alga reportando elevadas concentraciones de algunos elementos<sup>2</sup>. Sin embargo, no se disponen de datos de muestras que circulan regionalmente.

El objetivo de este trabajo fue realizar una caracterización respecto a los contenidos de elementos nutrientes (Fe, Ca, Mg, Na, K, Mn, Zn, Cu, Li y P) y tóxicos (As, Pb, Cd) en muestras de spirulina comercializadas en el Área Metropolitana de Tucumán (AMT), para evaluar el aporte al organismo debido a su consumo.

Las muestras de spirulina se analizaron en tres presentaciones farmacéuticas, (comprimidos, cápsulas y polvo) adquiridas en farmacias y dietéticas del AMT. Se les realizó un tratamiento químico utilizando un digestor a microondas. Las determinaciones elementales se llevaron a cabo por espectrometrías atómicas y moleculares. Las concentraciones obtenidas se encontraron en los siguientes rangos: el Fe desde 16,2 a 81,4 mg.kg<sup>-1</sup>, el Ca entre 2,26 y 23,9 mg.kg<sup>-1</sup>, el Mg arrojó valores de 0,0741 a 0,389 mg.kg<sup>-1</sup>, el Na desde 1759 a 14718 mg.kg<sup>-1</sup>, el K entre 4376 y 14835 mg.kg<sup>-1</sup>, el Mn entre 10,5 y 164 mg.kg<sup>-1</sup> mientras que P dio entre 686 y 14799 mg.kg<sup>-1</sup>. Zn, Cu, As, Pb y Li se encontraron por debajo del límite de detección. En algunas muestras pudieron detectarse niveles de Cd por debajo del límite de cuantificación. Considerando las recomendaciones dadas por la OMS para la ingesta diaria de cada elemento, se encontró que 1g de spirulina diario aporta, 16 % de Mn, 14 % de Fe y 2 % de P, mientras que no aporta un porcentaje significativo de Ca, Mg, Na y K ni de elementos tóxicos.

<sup>1</sup> Soni, R. A., Sudhakar, K., y Rana, R. S. (2017). Spirulina – From growth to nutritional product: A review. Trends in Food Science and Technology, 69, 157-171. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.09.010>

<sup>2</sup> Janda-Milczarek, K., Szymczykowska, K., Jakubczyk, K., Kupnicka, P., Skonieczna-Żydecka, K., Pilarczyk, B., Tomza-Marciniak, A., Ligenza, A., Stachowska, E., Dalewski, B. (2023). Spirulina supplements as a source of mineral nutrients in the daily diet. Applied Sciences, 13 (2): 1011. <https://doi.org/10.3390/app13021011>



## ROSALINDflow: Incorporación de Reporteros Nanotecnológicos en Sensores Libres de Células para Plomo

**Carolina Silva<sup>a\*</sup>, Matías Villarruel Dujovne<sup>b</sup>, Sofía Liuboschitz<sup>b</sup>, Ana Sol Peinetti<sup>a</sup>,  
Daiana Capdevila<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> INQUIMAE, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, C1428

<sup>b</sup> Fundación Instituto Leloir, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, C1405

\* e-mail: carolina.silbri@gmail.com

La contaminación por metales pesados en aguas de consumo es en la actualidad un problema ambiental severo que repercute gravemente sobre la salud humana<sup>1</sup>. Disponer de herramientas de detección específicas y sensibles contribuye al desarrollo de estrategias de supervisión de los niveles aceptables de estos metales y en la consecuente toma de decisiones que resulten beneficiosas para la salud de la población. Contar con un método de detección con las características mencionadas que además sea de bajo costo, transportable y de sencilla manipulación representa un desafío. En este sentido, la bioingeniería de moléculas permite novedosas aplicaciones, entre las que se encuentran los biosensores libres de células. ROSALIND, un sensor de este estilo<sup>2</sup>, hace uso de factores de transcripción bacterianos, selectivos para distintos metales, que funcionan como mecanismo ON/OFF permitiendo o no la transcripción de una cadena de ADN, cuyo producto es un aptámero de ARN que, al unirse a una molécula orgánica, produce una señal fluorescente. Por otro lado, los ensayos de inmunocromatografía de flujo lateral (ICFL)<sup>3</sup> en papel constituyen una plataforma de rápida y simple aplicación conocidas por la sociedad dado que en ella se basan los test rápidos de embarazo y los test de antígenos de SARS-COV-2. Para que este sistema funcione se eligen moléculas que actúan como elementos de reconocimiento sensibles, los cuales son adsorbidos a una tira reactiva presentada dentro de un casete plástico. En este trabajo desarrollamos y optimizamos un ensayo de ICFL que reconoce el producto de ROSALIND generando una señal visible a simple vista. Como elementos de reconocimiento se diseñaron secuencias de oligonucleótidos modificados, parcialmente complementarias al aptámero (producto de ROSALIND). Se optimizaron la conjugación del ADN a nanopartículas de oro, y las condiciones de la reacción de transcripción *in vitro*, logrando detectar Pb<sup>2+</sup> en concentración 0.5uM en 30 minutos de ensayo, tanto en muestras simples como en muestras de agua superficial de la Cuenca Matanza-Riachuelo.

De esta forma, hemos podido combinar la selectividad y la amplificación propias de la transcripción, con la sencillez y fácil lectura que otorgan las tiras reactivas. Las primeras pruebas dan cuenta que, además, podemos lograr disminuir el límite de detección de plomo y los tiempos de respuesta respecto del ensayo de fluorescencia originalmente diseñado para ROSALIND.

<sup>1</sup> UNESCO – International Initiative on Water Quality (IIWQ) <https://en.unesco.org/waterquality-iiwq/wq-challenge>

<sup>2</sup>J. K. Jung, K. K. Alam, M. S. Verosloff, D. A. Capdevila, M. Desmau, P. R. Clauer, J.W. Lee, P. Q. Nguyen, P.A. Pastén, S. J. Matiassek, J-F. Gaillard, D. P. Giedroc, J. J. Collins and J. B. Lucks. Cell-free biosensors for rapid detection of water contaminants. *Nature Biotechnology* **38**, 1451-59 (2020)

<sup>3</sup>Bahadır, E. B. & Sezgintürk, M. K. Lateral flow assays: Principles, designs and labels. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **82**, 286–306 (2016).

## Síntesis de sistemas eutécticos terapéuticos basados en yerba mate

**Magdalena Espino<sup>a</sup>, Flavia Santiano<sup>b</sup>, María de los Angeles Fernandez<sup>a</sup>, José Salvatella<sup>c</sup>, Rubén Carón<sup>b</sup>, Constanza López Fontana<sup>b</sup>, María Fernanda Silva<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> IBAM-CONICET, Luján de Cuyo, Mendoza, Argentina, 5507

<sup>b</sup> IMBECU-CONICET, Mendoza, Argentina, 5500

<sup>c</sup> FCA-UNCU, Luján de Cuyo, Mendoza, Argentina, 5507

\* e-mail: mfsilva@mendoza-conicet.gob.ar

Los Sistemas Eutécticos Terapéuticos (THEDES) son mezclas eutécticas que incluyen un ingrediente farmacéutico activo<sup>1</sup>. Teniendo en cuenta que en la fitoterapia el ingrediente bioactivo es el extracto de planta, se amplía aquí el concepto de THEDES<sup>2</sup>. En este trabajo, se desarrolló un THEDES basado en yerba mate, integrando la síntesis eutéctica y la extracción de compuestos bioactivos en un procedimiento de un solo paso asistido por ultrasonido (US). Este procedimiento reduce el tiempo total de 80 a 20 minutos y el consumo de energía en 3 veces, mejorando la sostenibilidad del proceso y la eficiencia de extracción en comparación con el ultrasonido convencional. Se seleccionó un sistema eutéctico compuesto por glicerol, ácido cítrico y agua para la extracción de los principales biocompuestos de yerba mate: ácido clorogénico, rutina, ácido cafeico, cafeína y teobromina. Finalmente, se evaluó la actividad *in vitro* del THEDES basado en yerba mate y CGH en tres líneas celulares de cáncer de próstata humano con diferente agresividad y dependencia hormonal (LNCaP, DU-145 y PC3), mostrando una notable reducción en la viabilidad y proliferación celular, siendo más efectivo que el extracto acuoso. El agente fitoterapéutico propuesto demostró una disminución significativa en la proliferación a una concentración menor que el extracto acuoso en todas las líneas celulares: PC3 (0,39 vs 1,87 mg/ml); DU-145 (0,39 vs 1,87 mg/ml) y LNCaP (1,56 vs 1,87 mg/ml). Es importante destacar que el THEDES también reduce la viabilidad a menores concentraciones que el extracto acuoso en las tres líneas celulares: PC3 (3,12 vs 15 mg/ml); DU-145 (0,39 vs 0,47 mg/ml) y LNCaP (0,39 vs 1,87 mg/ml). Los resultados resaltan la sostenibilidad del método propuesto y el potencial de los THEDES para el diseño de nuevos agentes fitoterapéuticos, mejorando la extracción y la bioactividad de la yerba mate.

### Referencias

<sup>1</sup> Aroso, I.M., Silva, J.C., Mano, F., Ferreira, A.S.D., Dionísio, M., Sá-Nogueira, I., Barreiros, S., Reis, R.L., Paiva, A., Duarte, A.R.C., 2016.. Eur. J. Pharm. Biopharm. 98, 57–66

<sup>2</sup> M. Fernandez, J. Boiteux, F. Santiano, C Lopez Fontana, MF Silva, M Espino, Sustainable Chemistry and Pharmacy 32 (2023) 101008

Los autores agradecen a Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo and Proyectos Federales De Innovación MZ-05/PFI 2021, Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva.

## PDMS based coated vials: possibilities of utilization for extraction of organic pollutants from water

**Ivan Špánik<sup>a\*</sup>, Liudmyla Khvalbota<sup>a</sup>, Silver Odongo<sup>b</sup>, Afuwa Kagoya<sup>b</sup>, Patrick Ssebugere<sup>b</sup>, Miriam Kojdová<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Makerere University, P.O. Box 7062, Kampala, Uganda

\* e-mail: ivan.spanik@stuba.sk

Polydimethylsiloxane (PDMS) is widely used as stationary phase in gas chromatography or as a sorbent during sample treatment by solid phase microextraction (SPME)<sup>1</sup>, stir bar sorptive extraction (SBSE)<sup>1,2</sup>, and dynamic headspace (DHS)<sup>1</sup>. However, polarity of PDMS leads to limitations in case of extraction of polar analytes. But chemistry of PDMS allows to modify its polarity by replacing of non-polar methyl groups to different polar groups (vinyl-, cyano- or phenyl groups). Such modifications can lead to better sorption of polar analytes from water samples. Direct vial extraction (DVE), presented in this work, can be very convenient for analysis of water samples, especially during field sampling. Vials, with coated inner surface can allow quick and easy sampling. In this work coated vials with different phases (PS-255, SP-2100, OV-17, OV-61, SE-54, SP-2401, OV-225) were prepared with addition of dicumyl or benzoyl peroxide at different concentrations and different polymerization times (8, 12 or 16 hours). Coating efficiency for prepared vials was 45 -99% depending on peroxide type, concentration of peroxide used during preparation, or polymerization time. Stability of coatings were tested in water, acetone, acetonitrile and dichloromethane, showing that prepared coatings can be used for extraction from water samples. Prepared vials were tested for extraction of selected pesticides regulated by Water Framework Directive for water environment.

<sup>1</sup> Lorenzo-Parodi N, Kaziur W, Stojanović N, Jochmann MA, Schmidt TC, TRAC Trends in Analytical Chemistry, 113 (2019), 321.

<sup>2</sup> Camino-Sanchez FJ, Zafra-Gomez A, Cantarero-Malagon S, Vilchez JL, Talanta, 89 (2012) 322.

## Determinación de Mn(II) en vino empleando nanopartículas de plata y fluorescencia en fase sólida

Acosta, Mariano<sup>1</sup>, Vargas, Ignacio Alejandro<sup>2</sup>, Torres Deluigi, María<sup>1,3</sup>,  
**Fernández, Liliana P.**<sup>1,2</sup>, Talio, María C<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>INQUISAL, CCT-San Luis, Av. Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina.

<sup>2</sup>Área de Química Analítica. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco y Pedernera. 5700 – San Luis. Argentina.

<sup>3</sup>LABMEM, Universidad Nacional de San Luis, Av. Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina.  
E-mail: mctalio@unsl.edu.ar; mcarolinatalio@gmail.com\_

El vino, bebida nacional de Argentina (Ley 26.870/13), posee una matriz altamente compleja debido a la gran cantidad de compuestos que lo componen, siendo todas estas sustancias las que le confieren sus propiedades organolépticas únicas. Entre los componentes inorgánicos, Manganeseo (Mn) es un metal de transición esencial para la salud humana y se encuentra implicado en el metabolismo de aminoácidos, lípidos y carbohidratos; también interviene a nivel de sistema nervioso y en la formación del tejido conectivo y óseo<sup>1</sup>. En el presente trabajo se propone una nueva metodología para la cuantificación de Mn(II) en muestras vitivinícolas. Para ello se utilizaron nanopartículas de plata (AgNPs) y fluorescencia en fase sólida. Las AgNPs se obtuvieron a partir de reducción de una solución de nitrato de plata con ácido cítrico mediante síntesis sonoquímica<sup>2,3</sup>. Posteriormente, las nanopartículas fueron derivatizadas con el tensoactivo aniónico dodecilsulfato de sodio (SDS) y se mantuvieron en reposo, al abrigo de la luz. SDS-AgNPs se colocaron sobre distintos soportes (papel de filtro, PF) y cintas de carbón para poder realizar el análisis microscópico por microscopía electrónica de barrido, técnica que permitió además conocer la composición y los descriptores de forma de la nanopartículas sintetizadas, para su posterior empleo mediante fluorescencia molecular. Los sistemas (muestra, buffer y metal) fueron filtrados a través del PF preacondicionado con AgNPs y Mn(II) fue cuantificado mediante fluorescencia en fase sólida ( $\lambda_{exc} = 460 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{em} = 502 \text{ nm}$ ). Se estudiaron y optimizaron las variables experimentales que influyen en la etapa separativa y determinativa: tiempo de inmersión del PF en la solución de NPs, naturaleza y concentración del agente tensoactivo, pH y concentración del buffer. En condiciones óptimas de trabajo, se obtuvo un LOD de  $0,064 \mu\text{g L}^{-1}$  y un LOQ de  $0,194 \mu\text{g L}^{-1}$ . La metodología fue aplicada a la determinación de trazas de Mn(II) en muestras de vino procedentes en la región centro-oeste de Argentina, hallándose concentraciones del metal en el orden de las ppb que cumplen con los límites máximos permitidos por la legislación argentina. La validación se realizó mediante ICP-MS con resultados satisfactorios. La metodología propuesta constituye una alternativa adecuada, económica y ambientalmente amigable para el monitoreo del metal y control de calidad de vinos, presentado además ventajas operativas y de sensibilidad respecto a los métodos convencionales.

1. Z. Hao Deng, A. Zhang, Z. Wei Yang, Y. Li Zhong, J. Mu, F. Wang, Y. Xin Liu, J. Jie Zhang, Y. Lin Fang. A Human Health Risk Assessment of Trace Elements Present in Chinese Wine. *Molecules* 24 (2019) 248.1.

2. A. Almatroudi. Silver nanoparticles: synthesis, characterization and biomedical applications. *Open Life Sciences* 15 (2020) 819–839.

3. H.E. Hansen, F. Seland, S. Sunde, O. S. Burheim & B.G. Pollet. Optimum scavenger concentrations for sonochemical nanoparticle synthesis. *Scientific Reports*. (2023) 13:6183.

## Nueva metodología para la cuantificación de plomo mediante fluorescencia en fase sólida en muestras apícolas

Talio, María C<sup>\*1</sup>, Acosta, Mariano<sup>1</sup>, Fernández, Liliana P.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>INQUISAL, CCT-San Luis, Av. Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina.

<sup>2</sup>Área de Química Analítica. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco y Pedernera. 5700 – San Luis, Argentina.

E-mail: mctalio@unsl.edu.ar; mcarolinatalio@gmail.com\_

Las abejas elaboran productos naturales con propiedades terapéuticas y nutricionales (miel, jalea real, propóleo, cera y polen). Argentina es el segundo país productor y exportador de miel a nivel mundial<sup>1</sup>. Por tal motivo, es de vital importancia ampliar los controles relacionados a la presencia de contaminantes emergentes ambientales para garantizar la calidad de los productos. Entre los posibles metales tóxicos presentes en los api-productos, el plomo muestra marcada importancia dada su clasificación como carcinógeno para humanos (IARC- Grupo 1)<sup>2</sup>. Dentro de las metodologías analíticas utilizadas para su determinación se encuentran las espectrometrías atómicas; sin embargo, la aplicación de métodos luminiscentes para determinar vestigios de dicho metal ha mostrado importantes ventajas analíticas<sup>3</sup>.

En el presente trabajo se propone una metodología alternativa a las técnicas tradicionales para la cuantificación de plomo mediante fluorescencia en fase sólida; la misma se basa en la formación de un complejo de asociación ternario con 8- hidroxiquinolina y o-fenantrolina con una etapa previa de preconcentración empleando la sal biliar colato de sodio (NaC) y el tensoactivo catiónico bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB).

Los sistemas (muestra, buffer, NaC, HTAB y metal) fueron filtrados a través de membranas de Nylon y Pb (II) fue cuantificado mediante fluorescencia en fase sólida a  $\lambda_{em} = 470 \text{ nm}$  ( $\lambda_{exc} = 445 \text{ nm}$ ). Se estudiaron y optimizaron las variables experimentales que influyen en la etapa separativa y determinativa: naturaleza del soporte sólido, naturaleza y concentración de los agentes tensoactivos, pH y concentración del buffer. En las condiciones óptimas de trabajo, LOD fue de  $0,423 \text{ ng L}^{-1}$  y un LOQ de  $1,278 \text{ ng L}^{-1}$ , con un intervalo de linealidad de  $1,28 \text{ a } 8,73 \times 10^3 \text{ ng L}^{-1}$ . La etapa de validación se realizó mediante ICP-MS con resultados satisfactorios. La metodología propuesta fue aplicada a la determinación de trazas de Pb(II) en muestras apícolas de miel, propóleo, jalea real y polen comercializadas en la región centro-oeste de Argentina, hallándose concentraciones del metal en el orden de las ppb. La importancia del monitoreo de metales pesados como marcadores de contaminación y la necesidad de regulación de los mismos es de suma importancia ya que la exposición a éstos puede afectar negativamente la salud humana.

1- <http://www.senasa.gob.ar/cadena-animal/abejas/industria>. Acceso 15 de junio de 2023.

2- Agency for Research on Cancer (IARC). Agents reviewed by the IARC monographs: volumes 1-100A. Lyon: IARC; 2009.14; Järup, 2003.

3- Talio, M.C., Kaplan, M., Acosta, M., Gil, R., Luconi, M. & Fernández, L.P., (2015). Microchem. J. 123, 237-242.

## Análisis multiespectrales no invasivos para el estudio de Arte Rupestre

**Marcos Tascon<sup>a,b,\*</sup>, Lucas Gheco<sup>a,c</sup>, Chiara Ruberto<sup>d,e</sup>, Mirko Massi<sup>d</sup>, Lisa Castelli<sup>d</sup>, Caroline Czelusniak<sup>d</sup>, Lorenzo Giuntini<sup>d,e</sup>, Francesco Taccetti<sup>d</sup>, Laura Cartechini<sup>f</sup>, Fernando Marte<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Centro de Estudios sobre Patrimonios y Ambiente, CEPyA, Escuela de Hábitat y Sostenibilidad –Escuela de Arte y Patrimonio, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), San Martín, Buenos Aires, Argentina, 1650

<sup>b</sup>Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA-CONICET), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), San Martín, Buenos Aires, Argentina, 1650

<sup>c</sup>Instituto Regional de Estudios Socioculturales (CONICET-UNCa), Prado 366, Catamarca, Argentina

<sup>d</sup>Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Sezione di Firenze, 50019 Sesto Fiorentino, Italy

<sup>e</sup>Dipartimento di Fisica e Astronomia, University of Florence, 50019 Sesto Fiorentino, Italy

<sup>f</sup>CNR-SCITEC, c/o Department of Chemistry, Biology and Biotechnology, University of Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia, Italy

\*e-mail: mtascon@unsam.edu.ar

El campo de la arqueología comenzó a implementar herramientas químico-analíticas con el fin de responder a preguntas cada vez más complejas sobre la producción y usos del arte rupestre. En este sentido, desde los últimos años, existe una demanda específica de tecnologías que permitan resolver problemas en campo y, preferentemente, de manera no invasiva, es decir, sin la necesidad de toma de muestra.

El objetivo de este trabajo es introducir los estudios de campo realizados mediante fluorescencia de rayos X (XRF) portable en los sitios de La Candelaria y Oyola, de la provincia de Catamarca, y de Inca Cueva, Jujuy, así como avances de investigación en el desarrollo de metodologías para la detección de motivos rupestres ocultos mediante un escáner de XRF y de un escáner de reflectancia UV, Visible e Infrarrojo cercano.

En una primera etapa, se presentan los resultados metodológicos para realizar una aproximación a la composición elemental de los motivos rupestres de los distintos sitios. Esto representa un gran desafío en sí, dada las similitudes entre composición elemental pigmentaria, roca soporte y depósitos naturales superficiales. Teniendo estas consideraciones en mente, se reportan los resultados obtenidos utilizando múltiples mediciones en un motivo y analizando de forma multivariada, mediante análisis por componentes principales, las desviaciones elementales respecto de las mediciones obtenidas en roca soporte de las inmediaciones de la figura. Adicionalmente, se evalúa tanto la homogeneidad del estrato pictórico como la de la roca soporte. Los resultados relacionados a los diversos sitios presentados exponen casos con variadas composiciones de roca soporte y de pigmentos, lo cual validó la metodología propuesta.

En una segunda etapa, se presentan los avances en los ensayos de laboratorio realizados para evaluar la metodología de visualización de motivos rupestres ocultos. Para ello, se confeccionaron muestras estándar utilizando materiales originales del sitio de Oyola, Catamarca, empleando soportes de madera en una primera instancia, y rocosos homogéneos y heterogéneos en una segunda. Para este fin, se realizaron mapeos con dos modelos distintos de escáneres de fluorescencia de rayos X (XRF) y con el instrumento CRONOS de Bruker, el cual permite reconstruir imágenes en base a reflectancia de radiaciones UV, Visible e Infrarrojo cercano. Como resultado, se encontraron combinaciones de varias superposiciones entre pinturas y depósitos naturales que permitieron detectar las figuras subyacentes. A modo de resumen, vale la pena destacar la visualización de pinturas a base de hierro, yeso, carbonato de calcio y manganeso cubiertas con carbón, y pinturas de hierro y de manganeso cubiertas con yeso o carbonato de calcio mediante XRF. En menor medida, se han logrado visualizar pinturas de carbon cubiertas de yeso o carbonato de calcio, utilizando radiación infrarroja cercana. Finalmente, si bien las rocas heterogéneas dificultaban los mapeos, el uso de instrumental home-made permitió ajustar la distancia focal del haz de manera automática y continua, dejando visualizar los motivos ocultos. En el futuro, se trabajará en la autonomía energética del instrumento y en la portabilización del sistema de adquisición para poder realizar los trabajos en campo.

## Estudio de la presencia de BP3, 4MBC y BPA en plasma. Desarrollo y comparación de métodos analíticos.

**Carla M. Teglia<sup>a\*</sup>, Fabiana A. Gutierrez<sup>a</sup>, Ma. Julia Culzoni<sup>a</sup>, Ma. Laura Zenclussen<sup>b</sup>, Horacio Rodriguez<sup>b</sup>, Héctor C. Goicoechea<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, 3000, Santa Fe, Argentina

<sup>b</sup>Instituto de Salud y Ambiente del Litoral (ISAL, UNL-CONICET), Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral (UNL), Ciudad Universitaria, 3000 Santa Fe, Argentina

\* e-mail: carlategla@gmail.com.ar

En las últimas décadas, hemos tomado conciencia de los problemas que genera en la piel la exposición prolongada al sol, lo que generó la necesidad de contar con medidas preventivas, tales como la aplicación de una variedad de cremas y protectores solares. Los filtros UV presentes en estas formulaciones, benzofenona 3 (BP3) y 4- metilbencilideno-alcanfor (4MBC) pueden tener efectos negativos sobre otros aspectos de la salud a partir de determinadas concentraciones. Estudios previos<sup>1</sup> demostraron que BP3 promueve alteraciones endocrinas, por lo que resulta de suma importancia su monitoreo, con el fin de definir políticas públicas para fijar las concentraciones inocuas. Simultáneamente, se ha documentado que el uso de bisfenol A (BPA) en la producción de plásticos genera trazas del compuesto en los productos finales, siendo este un contaminante emergente.

En el presente trabajo, se desarrollaron dos métodos analíticos para la detección simultánea de BPA, BP3 y 4MBC en suero.

Por un lado, se desarrolló un método cromatográfico, con un tiempo de análisis final de 5 minutos, haciendo uso de herramientas quimiométricas para la cuantificación de los analitos de interés en presencia de compuestos del suero. En este sentido, se hizo uso de las características fluorescentes del BPA para mejorar su detección. La corrida se realizó en modo isocrático, con una fase móvil de agua:metanol (10:90), obteniéndose buenos parámetros de validación y límites de detección en el orden de los ng mL<sup>-1</sup>.

Por el otro, se desarrolló un sensor de óxido de grafeno (GO) reducido electroquímicamente con nanopartículas de oro (NpAu). Para optimizar la superficie sensora, se construyó un diseño Box Behnken en el que se evaluaron los factores intervinientes en la electrodeposición de las NpAu y reducción de GO. La determinación de los analitos se llevó a cabo mediante voltamperometría de pulso diferencial (DPV). Con el fin de analizar su factibilidad, los métodos se emplearon para analizar muestras de sueros de ratones expuestos a los analitos de interés, demostrándose su capacidad de cuantificación.

Por último, se realizó una comparación entre los métodos analíticos, analizando, no solo las características analíticas, sino su certificado verde, en concordancia con los principios de la química analítica verde y blanca.

<sup>1</sup>Clarisa G. Santamaria, Nicole Meyer, Anne Schumacher, Ma. Laura Zenclussen, Carla M. Teglia, Ma. Julia Culzoni, Ana C. Zenclussen, Horacio A. Rodriguez, Archives of Toxicology, 94 (2020) 2847-2859.

## Metodologías para la caracterización e identificación de minerales como pigmentos verdes en pintura Colonial Andina.

**Eugenia Tomasini**<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> CONICET, Centro de Investigación en Arte, Materia y Cultura (MATERIA), IIAC, Universidad Nacional de Tres de Febrero (UNTREF), CABA, Argentina, País, CPA 1104.

\* e-mail: eugeniatomasini@gmail.com.ar

El conocimiento del origen de los pigmentos utilizados en una obra de arte puede establecer relaciones culturales y geográficas. Para su correcta identificación, es importante contar con una base de datos de pigmentos minerales y el estudio de sus procesos de degradación. Un pigmento puede consistir en un producto de degradación o un compuesto utilizado intencionadamente, el cual puede tener un origen natural (mineral, vegetal y animal) o ser sintético, producido en un taller con recetas de la época. Durante las investigaciones del grupo sobre los materiales utilizados en el arte Colonial Andino (Virreinato del Perú, Siglos XVI a XVIII), algunos objetos estudiados mostraron contener no sólo materiales de origen europeo, sino también materiales que ya eran conocidos en la época prehispánica<sup>1-2</sup>. Aunque los manuales de pintura europeos circularon en América, nuestro trabajo de investigación en la última década ha demostrado el uso de minerales locales como atacamita, antlerita, brocantita, cerusita y lapislázuli como pigmentos. Para estos estudios, se han desarrollado distintas metodologías que permiten, con un enfoque multitécnico, identificar, caracterizar y establecer el origen del pigmento. En este trabajo se muestran los desarrollos más importantes especialmente en pigmentos verdes de minerales basados en cobre, donde se destacan las fortalezas y debilidades de las diferentes técnicas con el fin de contribuir a una estrategia analítica para el estudio del patrimonio cultural e histórico. Entre las técnicas usadas se encuentran la Microscopía óptica (OM), espectroscopia de fluorescencia de Rayos X (FRX), microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS), espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier mediante el método de reflexión total atenuada (FTIR-ATR), microespectroscopia Raman, difracción de Rayos X (DRX) y dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS). Se trabajó sobre muestras de referencia de minerales de atacamita ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ), antlerita ( $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ) y brocantita ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) de la mina de Chuquicamata, Chile, y con compuestos sintéticos obtenidos de recetas de la época<sup>3-4</sup>. También se muestra la aplicación de esta metodología en el estudio de las muestras verdes de distintas obras del período. Este tipo de estudios materiales del patrimonio cultural colonial andino contribuye al conocimiento de la historia cultural y social de nuestra región.

<sup>1</sup>Tomasini E, Castellanos D, Gomez B, De Faría D, Siracusano G, Maier M, *Microchemical Journal* 128 (2016) 172.

<sup>2</sup>Tomasini E, Castellanos Rodríguez D, Careaga V, Gutiérrez S, Rúa Landa C, Sepúlveda M, Guzman F, Siracusano G, Maier M, *Heritage Science*, 6 (2018) 61.

<sup>3</sup>Tomasini E, Costantini I, Rúa Landa C, Guzmán F, Pereira M, Castro K, Siracusano G, Madariaga JM, Maier M, *Journal of Raman Spectroscopy*, 52 (2021) 2204.

<sup>4</sup>De Haro A, Cordova MM, Rue Landa C, Huck Iriart C, Maier M, Siracusano G, Tomasini E, *Heritage*, (2023) *en prensa*.



## Un procesador de video y un analizador basado en Machine Vision para determinar la textura del suelo

**Mariano Trillini<sup>a\*</sup>, Federico Vallese<sup>a</sup>, Railson de Oliveira Ramos<sup>b</sup>,  
Diego Ombrosi<sup>c</sup>, Nadja Brito de Oliveira<sup>d</sup>, Jorge Pierini<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Bs. As, Argentina

<sup>b</sup> Universidade Federal da Paraíba, CCEN, Departamento de Química, Caixa Postal 5093, CEP 58051-970, João Pessoa, PB, Brazil.

<sup>c</sup> Laboratorio de Suelos y Agua. INTA H. Ascasubi, Ruta 3 Km 794, 8142 Hilario Ascasubi, Argentina.

<sup>d</sup> Alcalitech Automação e Instrumentação Analítica, Campina Grade, Paraíba, Brasil

\* e-mail: marianotrillini94@gmail.com

El suelo es un componente fundamental en los ecosistemas terrestres para la nutrición y soporte de las plantas, siendo indispensable para la producción agropecuaria. Su análisis, es una herramienta crucial para definir, entre otras cosas, su capacidad de uso. La textura en particular es una propiedad que influye en la capacidad del suelo para retener agua y nutrientes, en su aireación y resistencia a la erosión, de allí su importancia agronómica. Las porciones combinadas de arena, limo y arcilla en un suelo determinan su clase textural, entre las 12 existentes. El método del Hidrómetro de Bouyoucos es uno de los más empleados para cuantificar la composición granulométrica del suelo al medir la densidad de la suspensión a diferentes tiempos calculados en función a lo que establece la ley de Stokes<sup>1</sup>. Este método es apreciado por su precisión y fiabilidad, aunque posee la desventaja de ser laborioso, extenso y requerir personal cualificado. Machine Vision (MV) es una tecnología que utiliza técnicas de procesamiento de imágenes y aprendizaje automático para analizar y extraer información útil de las imágenes digitales o videos<sup>2</sup>. Bajo este concepto, se ha desarrollado un nuevo método para la determinación de la textura del suelo, denominado Detection of Sediment Faction by Machine Vision (DSF-MV). El objetivo de este trabajo fue comparar los resultados obtenidos por ambos métodos. En la validación se analizaron 19 muestras de diferente procedencia y fracciones texturales contrastantes. El procedimiento en DSF-MV se realiza en un tubo falcon de 15,0 mL, al cual se incorporan 750 mg de suelo, 13,5 mL de agua destilada y 1,5 mL de Na<sub>6</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (dispersante). Se agita manualmente y luego con batidor eléctrico durante 120 s. Se deja reposar la muestra 40 s para permitir la sedimentación de las partículas y se procede a evaluar la fracción de arena presente a través de la medición del área decantada en pixeles. A continuación, se recoge 10,0 mL del sobrenadante, se transfiere a otro tubo y se somete a centrifugación (45 s a 2800 RPM), lo que permite la decantación de las partículas de limo, determinando nuevamente el área en pixeles dada por MV. Para determinar la fracción de arcilla, 5,0 mL del sobrenadante obtenido tras la sedimentación del limo se transfiere a otro tubo y se somete a una centrifugación de 60 s a una velocidad de 5350 RPM, separando la arcilla. Los resultados se obtienen luego de 3 rondas de análisis, lo que reduce el tiempo para clasificar el suelo en un 98,3 %. Además, el volumen de muestra y reactivo también se reduce en un 98,5%. Esta mejora simplifica los tiempos operativos, aumenta la precisión analítica y reduce el tamaño de muestra de manera significativa. La metodología es sencilla, rápida y económica, convirtiéndola en una solución eficiente para el análisis de suelos.

<sup>1</sup>S. Mwendwa. Revisiting soil texture analysis: Practices towards a more accurate Bouyoucos method. Heliyon 8 (2022) e09395.

<sup>2</sup>R. de Oliveira Ramos, D.D. de Sousa Fernandes, V.E. de Almeida, P.H. Gonçalves Dias Diniz, W. Silva Lopes, V. Duarte Leite, M.C. Ugolino de Araújo, Analytica Chimica Acta, 1206 (2022) 339411.

## Desarrollo de una metodología analítica basada en RDSE y HPLC-FLD para el análisis de 15 PAHs en muestras de aguas lluvias de zonas urbanas

**Juan José Triviño<sup>a,b\*</sup>, Daniel Arismendi<sup>b</sup>, Verónica Arancibia<sup>a</sup>, Pablo Richter<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Depto. de Química Farmacológica y Toxicológica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 8380544

<sup>b</sup> Depto. de Química Inorgánica y Analítica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 8380544

\* e-mail: juantrivino@ug.uchile.cl

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) son una familia de compuestos caracterizada por tener en su estructura dos o más anillos aromáticos y cuyo origen proviene de la pirólisis incompleta de materia orgánica, tanto en procesos naturales (erupciones volcánicas) como por fuentes antropogénicas (combustión por transporte o calefacción). Se clasifican dentro de los contaminantes volátiles atmosféricos, de los cuales diferentes agencias reguladoras medioambientales los han considerado prioritarios de análisis, debido a su elevada toxicidad. Por ejemplo, la EPA-US ha generado un listado de los 16 PAHs considerados más tóxicos para la salud humana. Estos contaminantes pueden ser transportados a través del aire y pueden recorrer grandes distancias desde zonas urbanas o semiurbanas a zonas rurales o naturales, en donde no se encuentran las fuentes de contaminación inicial. Las precipitaciones pueden incorporar estos contaminantes a la tierra y a diferentes cuerpos de aguas superficiales<sup>1</sup>. Considerando sus efectos negativos en la salud de los ecosistemas y en la salud humana es necesario disponer de técnicas adecuadas en sensibilidad y selectividad para su análisis en muestras ambientales<sup>2</sup>. El presente trabajo da cuenta de la optimización de una metodología de extracción y de análisis de los 15 PAHs fluorescentes, a través de la utilización de RDSE usando como fase sorbente láminas de C18, seguido de su análisis por HPLC-FLD, aplicado a aguas lluvias.

Dentro del proceso de extracción se optimizó la altura del disco (7 mm), el cual fue utilizado como soporte para láminas de C18 comerciales, adheridas por medio de cinta adhesiva de doble contacto. Se estudiaron variables químicas e hidrodinámicas de extracción, encontrando como condiciones óptimas: 10,0 mL de volumen de muestra, tiempo de extracción de 60 min y desorción con 3,0 mL de metanol por 10 min. La validación de los parámetros analíticos arrojó un rango lineal de 1,0 a 25,0 µg/L ( $R^2 > 0,99$ ), con límites de detección  $< 1,0$  µg/L. Los estudios de repetibilidad, a 1,0 y 20,0 µg/L, arrojaron coeficientes de variación de 2,7-8,0% y 1,3-4,8%, respectivamente, con recuperaciones absolutas desde matriz que oscilaron entre 45 y 92%.

Finalmente, la metodología fue aplicada en el análisis de muestras de lluvia del año 2022 provenientes de la comuna de Independencia, Santiago, Chile (zona urbana- comercial-residencial). Para todas las muestras analizadas los analitos se encontraron bajo el límite de cuantificación, pero con señales cromatográficas detectables. Por lo anterior, próximamente se espera mejorar la metodología mediante una mayor preconcentración de los analitos para así lograr cuantificarlos al nivel de concentración que se encuentran en estas muestras medioambientales.

<sup>1</sup>Olivella MA, Chemosphere, 63 (2006) 116.

<sup>2</sup>Fernández-Amado M, Prieto-Blanco MC, López-Mahía P, Muniategui-Lorenzo S, Prada-Rodríguez D, Talanta, 155 (2016) 175.

Agradecimientos: Beca Doctorado Nacional N. 21220946 (JJT), Proyecto Fondecyt Regular N. 1211637 (VA) y Proyecto Fondecyt Regular N. 1220225 (PR).

## Estudio comparativo de métodos de extracción secuencial para la determinación de elementos traza en cenizas volcánicas

**Nicolas Vallejo-Azar<sup>a\*</sup>, Leonardo Mariño-Repizo<sup>a</sup>, Natalia Gomez<sup>b</sup>, Mariano Garrido<sup>b</sup>,  
Claudia Domini<sup>b</sup>, Raúl Gil<sup>a</sup>, Luis Escudero<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Instituto de Química de San Luis – CONICET – Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia  
Universidad Nacional de San Luis, Ciudad de San Luis, San Luis, Argentina, CPA 5700

<sup>b</sup> Instituto de Química del Sur – CONICET – Departamento de Química, Universidad Nacional del  
Sur, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, CPA B800CPB

\*e-mail: nkvallejo@unsl.edu.ar

Cuando se liberan materiales contaminados en compartimientos medioambientales, la posterior dispersión de elementos metálicos pesados y metaloides alcanza de manera gradual el estado de equilibrio entre las distintas fases, tales como deposición de cenizas volcánicas en el suelo. La rapidez con la que se logra dicho equilibrio está determinada por la naturaleza inicial de la contaminación y las propiedades mineralógicas tanto de las cenizas como del suelo <sup>1</sup>. En consecuencia, el conocimiento de la movilidad geoquímica de los elementos en dichas fases permite elucidar su posible transferencia a dichos compartimientos. Asimismo, la importancia de entender el potencial de removilización de los metales asociados a estas partículas, permite conocer sobre la biodisponibilidad y toxicidad. En este contexto, se determinó el nivel de concentración de metales y metaloides traza (Ag, As, Ba, Cr, Cu, V y Zn), en muestras de cenizas expulsadas por el volcán Puyehue en el año 2011. Para tal propósito, se empleó el método de extracción secuencial propuesto por la Community Bureau of Reference (BCR) obteniendo tres fracciones: elementos intercambiables y solubles en agua (Fracción 1: extracción con 0,11 mol/L de ácido acético), elementos asociados a óxidos amorfos de Fe y Mn (Fracción 2: 0,5 mol/L de hidroxilamina), elementos vinculados a la materia orgánica y a sulfuros (Fracción 3: digestión ácida con peróxido de hidrógeno y ácido nítrico). Los resultados obtenidos por este procedimiento se compararon con segundo protocolo, el cual consistió de cinco etapas (ESCE), Etapa 1 (elementos intercambiables): acetato de amonio 1 mol/L (pH 5); Etapa 2 (elementos asociados a óxidos amorfos de Fe y Mn): hidroxilamina 1 mol/L (pH 5); Etapa 3 (elementos vinculados a materia orgánica): ácido clorhídrico 0,1 mol/L; Etapa 4 (elementos asociados a las arcillas): hidróxido de sodio 0,1 mol/L; Etapa 5 (elementos presentes en las estructuras de los minerales) ácido nítrico 8 mol/L. Para las determinaciones elementales se utilizó un sistema de ICP MS.

Los resultados obtenidos por BCR mostraron que la acumulación de los elementos presentó una distribución en las distintas fracciones: principalmente en las fases intercambiable y reducible, para Ag, As, Ba, Cr, Cu, V y Zn. Mientras que las concentraciones obtenidas por ESCE, mostraron que las fracciones que presentaron mayor porcentaje de extracción fueron en las etapas fácilmente intercambiables y fase mineral de óxidos de Fe y Mn para Ag, As, Ba, Cr, V y Zn; en el caso de Cu se obtuvo una mayor concentración en la etapa de extracción estructuras de los minerales, como así también en la fase mineral de óxidos de Fe y Mn. Las concentraciones elementales obtenidas por ambos procedimientos arrojaron que, mediante ANOVA, se observaron diferencias significativas entre estos dos métodos. Se pudo observar que, en el caso de As, alrededor del 70% del total de As presente en la muestra obtenido por digestión total asistida por microondas, se extrajo en la misma proporción en las fases intercambiables y reducibles por el método BCR. Mientras que en la ESCE se extrajo un 46,5% aplicando hidroxilamina 1 mol/L (pH 5) y ácido clorhídrico 0,1 mol/L. De esta forma, se puede establecer que al existir una mayor concentración elemental fácilmente extraíble (intercambiable) presentes en las cenizas volcánicas, representa una potencial transferencia de estos elementos cuando toman contacto o se depositan en el suelo.

<sup>1</sup>Shoji S, Takahashi T, Global Environmental Research 6 (2003) 113–135

<sup>2</sup>Alvarez MB, Quintas PY, Domini CE, Garrido M, Fernández Band BS, Journal of Hazardous Materials 274 (2014) 464

<sup>3</sup>Migoni D, Papadia P, Cannito F, Fanizzi FP, Applied Sciences 11 (2021) 2115-21

## Indicadores microbiológicos de calidad del agua en la localidad de La Invernada, Santiago del Estero

**Vera Claudio<sup>a\*</sup>, Nassif Alicia<sup>a</sup>, Acosta Andrea<sup>a</sup>, Acosta Magalí<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Facultad de Agronomía, UNSE, Capital, Santiago del Estero, Argentina, 4200

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Forestales UNSE, Capital, Santiago del Estero, Argentina, 4200

\* e-mail: veraclaudio61@gmail.com

En el centro de la provincia de Santiago del Estero (SDE), se encuentra el departamento Figueroa, el cual tiene una superficie de 6.695 km<sup>2</sup>, que es atravesado diagonalmente por el río Salado<sup>1</sup>. El mismo cuenta con 20.063 habitantes (INDEC, 2022 resultados provisionales)<sup>2</sup>. En el departamento antes mencionado se encuentra la localidad denominada La Invernada (LI), la cual corresponde a la zona de estudio del presente trabajo. La misma está ubicada en la intersección de las Rutas Provinciales N° 5 y N° 2 respectivamente, a 3 km al este del cauce principal del río Salado y a 2,5 km al Oeste de un brazo del mencionado río.

La localidad LI cuenta con una planta potabilizadora de agua inaugurada durante el año 2008, que tiene una boca toma en una represa contigua a la misma y que produce 40.000 L/hora de agua. Tiene una red de distribución que abarca unos 26 Km de extensión, para proveer agua para consumo humano. Actualmente para asegurar la distribución de la misma, por posibles cañerías dañadas o deterioradas, se utilizan camiones hidrantes, que la transportan hasta los domicilios, donde la almacenan de diferentes maneras, entre los que se pueden mencionar aljibes, cisternas de cemento, tanques de PVC y otros. Esta situación se considera importante, debido a que en muchos hogares la forma de conservación sería inadecuada, lo que podría impactar de forma negativa en la salud de quienes la consumen, por lo que conocer la calidad microbiológica de las aguas que se utilizarían para uso doméstico y de consumo por los habitantes de la localidad LI, es necesaria para prevenir posibles enfermedades.

Para el estudio se seleccionaron 7 (siete) puntos de muestreo, en viviendas y establecimientos educativos. Para la toma de muestra se utilizaron las normas vigentes<sup>3</sup>.

Se cuantificó la posible presencia de *Coliformes totales*<sup>4</sup> y *E. coli* por el método de filtración por membrana. Se realizaron diluciones de la muestra, se filtraron al vacío con una bomba Apema y un kitasato Schot duran Sartorius de Stedim Biotech (1L), a través de un dispositivo monitor 100 Biosart y una membrana con tamaño de poro 0,45 µm white/black y 47 mm de diámetro, se colocó el medio de cultivo Tergitol TTC, se retiró la parte superior del monitor, para formar una placa de Petri y se incubó en estufa de precisión San Jor, Serie SL DB, de 18 a 24 horas a 36 ± 2 °C.

Los resultados obtenidos indicarían contaminación por presencia de *Coliformes totales* y *E. coli* en el agua, ya que todas las muestras analizadas, presentaron valores que exceden el límite establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS)<sup>5</sup> y el Código Alimentario Argentino (CAA)<sup>6</sup> para agua de consumo, que es de 0 UFC.100mL<sup>-1</sup> en ambos casos.

Por todo lo expuesto anteriormente, se concluye que la presencia de estas bacterias que son indicadores microbiológicos de calidad del agua, advertirían que no serían aptas para su consumo, lo que podría estar relacionado con el sistema de transporte, almacenamiento y conservación, por lo que no se recomienda el mismo. El uso y consumo de este tipo de aguas sería un riesgo para la salud de los pobladores, especialmente los niños, ancianos y aquellos individuos que tienen diversas enfermedades, por ser los grupos más vulnerables.

<sup>1</sup>Palacio, M. O. "Flora leñosa de importancia para abejas nativas en el Departamento Figueroa, Santiago del Estero." Quebracho (Santiago del Estero) Vol.29 N°1: 71-77(2021)

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Estadística y Censo. República Argentina (2022). Censo 2010 y Censo 2022. <sup>3</sup>Norma UNE-EN 25667-2:1995. Parte 2: Guía para las técnicas de muestreo. (ISO 5667-2:1991). <sup>4</sup>APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for examination of water and wastewater (2012).

<sup>5</sup>Organización Mundial de la Salud (OMS). Guías para la calidad del agua potable. (2006).

<sup>6</sup>Organización Mundial de la Salud (OMS) Guías para la calidad del agua de consumo humano: Cuarta edición que incorpora la primera adenda, Ginebra. (2018),

<sup>6</sup>Código Alimentario Argentino (CAA). Capítulo XII. Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. (2021)

## **Análisis de componentes mayores y menores presentes en aceite de espino chileno (Acacia Caven).**

**Claudia Vergara Valdés<sup>a\*</sup>, Marcos Flores García<sup>b</sup>, Margarita Gutiérrez<sup>c</sup>,  
Jaime Ortiz-Viedma<sup>d</sup>**

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Santo Tomás, Talca, Chile

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias agrarias, Universidad de Talca, Talca, Chile

<sup>c</sup> Instituto de Química de los Recursos Naturales, Universidad de Talca, Talca, Chile

<sup>d</sup> Departamento de Ciencias de los Alimentos y Tecnología Química, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

\* e-mail: claudiavergarava@santotomas.cl

Acacia caven (Mol) es miembro de un género muy extendido en regiones con un clima de tipo mediterráneo en el hemisferio sur (por ejemplo, Chile y Australia) y en otras áreas donde los sistemas agroforestales se basan en leguminosas como la región del Chaco (norte de Argentina), centro de Paraguay y sur de Bolivia. La extracción de aceite de las semillas de A. Caven ha sido poco estudiada. Se ha encontrado un alto porcentaje de ácidos grasos insaturados en comparación con los ácidos grasos saturados en la cubierta de la semilla de A. Caven, lo cual es beneficioso para la salud y deseable en una dieta para el consumo humano.

En este estudio, se reportó la composición de ácidos grasos de la fracción lipídica del aceite de semilla de espino blanco y se evaluó mediante cromatografía de gases acoplada a un detector de ionización de llama. También se estudió el perfil de tocoferoles. Se detectaron e identificaron un total de 13 ácidos grasos en aceite de semilla de espino blanco. Los principales compuestos del aceite extraído fueron ácido linoleico (57,51%), ácido oleico (25,10%) y ácido palmítico (10,05%). El contenido más alto reportado de tocoferoles fue el  $\beta$ -tocoferol con 28,89% de los tocoferoles totales, seguido del  $\delta$ -tocoferol (24,94%),  $\gamma$ -tocoferol (24,31%) y  $\alpha$ -tocoferol (21,85%). El aceite de semilla de espino tiene una relación de ácidos grasos poliinsaturados/saturados (P/S) de 3,48, este valor es alto lo que lo hace susceptible a la oxidación, este dato se complementa con el valor de Cox, que es de 6,25. Ambos valores son elevados si se comparan con los obtenidos para otros aceites sin refinar como el aceite de oliva virgen extra (2,38) o el aceite de origen autóctono obtenido a partir de la avellana chilena (1,15)<sup>1</sup>.

Estos datos preliminares serán comparados con aceites comestibles no refinados y se evaluarán los beneficios de su composición.

<sup>1</sup>Flores García M, Vergara C.E., Forero-Doria O., Guzmán L., Pérez-Camino M., European Food Research and Technology, 245 (2018) 1021.

## Materiales nanoestructurados aplicados a la especiación de As mediante técnicas de extracción en fase sólida

**Villafranca, Juan C.<sup>a,b</sup>, Rosales, Gustavo D.<sup>b,c</sup>, Clausen, M. Ruth<sup>a</sup>,  
Martinis, Estefanía M.<sup>a,b\*</sup>**

<sup>a</sup> Laboratorio de Análisis Instrumental, DETI, FI, UNCuyo, Mendoza, Argentina, CPA 5500.

<sup>b</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

<sup>c</sup> Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales, FCEN, UNCuyo, Mendoza, Argentina, CPA 5500.

\* e-mail: estefania.martinis@ingenieria.uncuyo.edu.ar

La contaminación del agua con arsénico es un problema global que afecta hasta 200 millones de personas en todo el mundo provocando varios tipos de cáncer y trastornos de la piel. <sup>1</sup> Puede presentarse en el ambiente en su forma inorgánica como As(V) y As(III) siendo esta última la especie más tóxica lo que hace importante determinar el estado de oxidación de este elemento.<sup>2-4</sup> El objetivo de este trabajo fue lograr la separación de especies de As(III) y As(V) en solución acuosa mediante extracción en fase sólida utilizando aluminosilicatos provenientes de la extracción de litio como material adsorbente.

Los materiales utilizados para los ensayos de adsorción corresponden a mezclas de albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) y nefelina ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) generadas como subproductos en la obtención de litio a partir del mineral  $\beta$ -espodumeno ( $\beta$ - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ). Se prepararon soluciones madre de As(III) y As(V) en agua destilada. Se llevaron a cabo experimentos de adsorción por lotes para examinar el potencial del material en la adsorción de arsénico. Se determinaron las concentraciones de As mediante HG- AAS. A partir del estudio de las isothermas de adsorción se determinó que el material utilizado presenta mayor capacidad de adsorción y velocidad de adsorción para As(V) que para As(III). Para evaluar la separación de especies de As se trabajó con soluciones de 1 ppm mediante el agregado de distintas concentraciones de As(III) y As(V). Solución I: 0,2 ppm As(III) y 0,8 ppm As(V); II: 0,5 ppm As(III) y 0,5 ppm As(V); III: 0,8 ppm As(III) y 0,2 ppm As(V). Se agregaron 10 mL de solución a 0,05 g del material adsorbente.

Para la elección de las condiciones óptimas de separación se buscó que los valores de As detectados luego de la extracción coincidan con los de As(III) en las soluciones I, II y III debido a que el As(V) debiera estar retenido por el adsorbente. Se analizaron los valores de As remanentes a distintos tiempos de extracción y valores de pH. En la Fig. 1 se puede observar que a pH 10 los valores obtenidos de As total después de la extracción coinciden con los de As(III) en la solución original. A su vez, al comparar los tiempos de extracción no se observaron diferencias significativas entre los tiempos analizados siendo 1 minuto el tiempo óptimo de extracción. A partir de los resultados obtenidos se puede inferir que el material utilizado como adsorbente presenta características adecuadas para la separación de las especies de As(III) y As(V). Esto permite avanzar en su aplicación con fines analíticos debido a las concentraciones típicas de As registradas en agua y a los bajos tiempos de extracción necesarios.

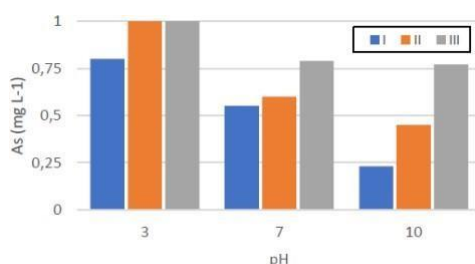


Fig. 1: Concentración de As total después de extracción a distintos pH para soluciones I, II y III.

<sup>1</sup> Ersan, G., Brienza, M., Mulchandani, A., Apul, O. G. & Garcia-Segura, S. Trends on arsenic species removal by metal based nanoadsorbents. *Curr Opin Environ Sci Health*, 2023.

<sup>2</sup> Vicente-Martínez, Y., Caravaca, M., Farh, S. El, Hernández- Córdoba, M. & López-García, I. Magnetic nanoparticles for removing inorganic arsenic species from waters: A proof of concept for potential application. *Advances in Sample Preparation*, 2023.

<sup>3</sup> Nawrocka, A., Durkalec, M., Michalski, M. & Posyniak, A. Simple and reliable determination of total arsenic and its species in seafood by ICP-MS and HPLC-ICP-MS. *Food Chem*, 2022.

## GlifoStrip: Desarrollo de una tira reactiva para detectar glifosato en muestras ambientales

**Gisel E. Wagner<sup>ab\*</sup>, Silvia R. Hernández<sup>a</sup>, Silvia N. Fabiano<sup>a</sup>, Silvina V. Kergaravat<sup>ab</sup>**

<sup>a</sup> Laboratorio de Sensores y Biosensores, FBCB, UNL. Santa Fe, Argentina, 3000

<sup>b</sup> CONICET, Predio CONICET "Dr. Alberto Cassano". Santa Fe, Argentina, 3000

\* e-mail: gewagner@unl.edu.ar

El glifosato (Gly) es un herbicida sistémico de amplio espectro utilizado globalmente para combatir hierbas anuales, perennes y malezas de hojas ancha. Debido a su frecuente uso, es considerado un compuesto ubicuo. Se ha evidenciado su presencia en cuerpos de aguas superficiales y subterráneas, suelo, aire, cultivos, agua potable e incluso en tejidos de animales destinados al consumo humano<sup>1</sup>. Si bien existen numerosos métodos convencionales para detectarlo, en los últimos años ha habido un creciente interés en el desarrollo de herramientas analíticas prácticas, rentables y fáciles de usar. Entre ellas, las basadas en papel presentan la ventaja de la portabilidad, bajo costo y rapidez en la obtención de resultados<sup>2</sup>. El objetivo de este trabajo fue desarrollar un dispositivo microfluídico basado en papel para detectar Gly (GlifoStrip) en matrices ambientales y comparar la eficiencia del mismo con detección colorimétrica y electroquímica. El dispositivo se confeccionó a partir de un soporte rígido de 6 cm de largo y 4 cm de ancho; en él se adhirieron, mediante una cinta bifaz, dos tiras de papel de filtro de celulosa de 5 cm de largo y 0,8 cm de ancho donde se analizó la respuesta en presencia y ausencia de Gly. Cada tira contiene la zona de siembra, a 0,8 cm, y la zona de reacción a 2,3 cm. Para la detección electroquímica, el soporte rígido se perforó delimitando la zona de reacción con un sacabocado de 8 mm de diámetro de forma tal de permitir el contacto con los electrodos comerciales SPE (*screen-printed electrodes*). Para la detección se utiliza la enzima peroxidasa de rábano picante (HRP), la cual es inmovilizada en el papel en la zona de reacción gracias a la reacción de afinidad de la estreptavidina (unida a partículas magnéticas, PM-E) con la Biotina unida a la enzima (HRP-B), las partículas fueron retenidas sobre el papel con la ayuda de un imán de 3 mm de diámetro. La adición de los reactivos se realizó con la siguiente secuencia: 1) en la zona de reacción se depositó 0,45 ng de PM-E y se dejó secar durante 1 min; 2) se depositó sobre el papel una cantidad de 0,27 nmol de HRP-B y se dejó secar durante 1 min; 3) se realizó un lavado con solución reguladora (0,1 M fosfato y 0,1 M NaCl; pH = 7,2) para eliminar la enzima no inmovilizada; 4) en la zona de siembra se colocó muestra sin y con Gly a 240  $\mu\text{g L}^{-1}$ , por ser el nivel guía de calidad de agua para la protección de la biota acuática<sup>3</sup>; 5) por último se realizó el revelado de la reacción agregando una mezcla de HQ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 55 nmol. Para la detección óptica, se tomaron fotografías de cada uno de los ensayos y se procesaron mediante el programa de libre descarga ImageJ. Las imágenes se capturaron en un recinto completamente cerrado con la cámara (resolución 12 Mpx) de un celular iPhone 8, a una distancia de 21 cm del papel, sin flash, con zoom (50%) y luz ambiental de 2129  $\pm$  42 Lux. Para la detección electroquímica, se utilizó la voltimetría de onda cuadrada, haciendo un barrido de potencial desde -100 a 500 mV, con un pico a (146  $\pm$  16) mV. La relación entre la respuesta sin y con Gly se analizó para definir el límite de corte de la metodología. Se estudió el efecto matriz del formulado comercial, la selectividad del método tanto para el principal metabolito de degradación del Gly, el ácido aminometilfosfónico (AMPA) como para las sales comúnmente presentes en aguas naturales (cloruros, fosfatos, nitratos, sulfatos y carbonatos). Por último, se realizaron ensayos de recuperación de Gly en agua superficial y subterránea, pudiendo detectar al herbicida con las tiras reactivas, evidenciando ausencia de efecto matriz de estas muestras ambientales.

<sup>1</sup> Gandhi K, Khan S, Patrikar M, Markad A, Kumar N, Choudhari A, et al. Environ Chall. 4. (2021) 1-31.

<sup>2</sup> Li B, Zhang Z, Qi J, Zhou N, Qin S, Choo J, Chen L. ACS Sens. 2. (2017) 243-250.

<sup>3</sup> Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. <https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/documento53.pdf>.

Agradecimiento: Proyecto CAI+D 2020 código PI 505201900100130LI (UNL)

## Evaluación de la trazabilidad y origen geográfico mediante el perfil mineral de uvas y vinos provenientes de la cuenca media del río Colorado

**Ayelén Varela<sup>c</sup>, Marcelo Wagner<sup>a,b,\*</sup>, María Luján Masseroni<sup>c</sup>, Jorgelina Zaldarriaga<sup>a,b</sup>, Florencia Cora Jofré<sup>a,b</sup>, Antonella Montemerlo<sup>a</sup>, Santiago Sari<sup>d</sup>, José Camiña<sup>a,b</sup>, Marianela Savio<sup>a,b</sup>, Silvana Azcarate<sup>a,b</sup>, Martín Fanzoned**

a Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, CPA L6302EPA.

b Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UNLPam), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, CPA L6300CLB.

c Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), AER 25 de Mayo, 25 de Mayo, La Pampa, Argentina, CPA L8201BIN

d Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) – EEA Mendoza. San Martín 3853, Luján de Cuyo, Mendoza, Argentina, CPA M5534FLY

\* e-mail: marcelowagner\_14@hotmail.com

La Región Patagónica Argentina se destaca como una de las áreas vitivinícolas más australes del mundo. Algunas de estas áreas se establecen principalmente a lo largo de los ríos Negro y Colorado, y es aquí donde la provincia de La Pampa ha logrado un fuerte impulso en el sector vitivinícola. El conocimiento sobre la composición química de las uvas proporciona información muy valiosa para dilucidar la variedad, la madurez, las condiciones climáticas, las prácticas agronómicas implementadas, como así también el origen geográfico donde se cultiva. Dentro del enfoque de análisis específico, la determinación del contenido mineral surge como una herramienta de gran importancia que, desde una perspectiva quimiométrica, resulta útil para evaluar la trazabilidad y el origen geográfico.

Este trabajo tiene como objetivo caracterizar la composición química elemental de uvas y vinos de las variedades Malbec y Cabernet franc producidas en la cuenca media del río Colorado (La Pampa, Argentina), e interpretar la influencia del grado de madurez de las uvas sobre la composición final del vino. El ensayo se realizó durante las vendimias 2020, 2021 y 2022 con uvas provenientes de viñedos ubicados en dos localidades pampeanas (25 de Mayo y Casa de Piedra). Se aplicó un diseño completamente aleatorizado, consistente en tres unidades experimentales de 10 plantas para cada variedad, en cada zona. Las uvas se cosecharon en dos momentos: madurez 1 (35 días después del envero) y madurez 2 (50 días después del envero). En ambas temporadas se emplearon tres réplicas de cada momento, adquiriendo un total de 72 muestras de uvas a partir de las cuales se elaboraron los correspondientes vinos. Las vinificaciones se realizaron a escala piloto en recipientes plásticos de grado alimentario (30 L) siguiendo un protocolo estándar. En todas las temporadas se evaluaron los vinos al momento de embotellado (60 días post-descube). Las determinaciones analíticas se realizaron mediante espectrometría de emisión atómica por plasma inducido por microondas (MIP OES) y se cuantificaron, para todas las muestras un total de 14 elementos (Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr y Zn). Previamente, se establecieron las condiciones óptimas de digestión mediante un diseño experimental. Los perfiles multielementales obtenidos se combinaron con técnicas quimiométricas. Se realizaron análisis de correlación canónica de dichos perfiles para establecer cómo varían desde las uvas al vino y cómo influyen los estadios de madurez estudiados. Se establecieron modelos de clasificación que relacionaron las características químicas de las uvas y los vinos con su origen geográfico. Esto brinda una herramienta significativa para evaluar la autenticidad y trazabilidad de los productos, proporcionando información confiable sobre su procedencia.

<sup>1</sup> INV (2021). Disponible en: <https://www.argentina.gob.ar/inv/vinos/estadisticas>



## Aplicación de espectroscopias UV-vis y NIR de onda corta para el control multiparamétrico y caracterización de cervezas rubias

**Jorgelina Zaldarriaga Heredia<sup>a,c</sup>, Marcelo Wagner<sup>b,c</sup>, José M. Camiña<sup>b,c</sup>,  
Silvana M. Azcarate<sup>b,c</sup>, Héctor C. Goicoechea<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina, CPA S3000ZAA

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, CPA L6302EPA

<sup>c</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UNLPam), Santa Rosa, La Pampa, Argentina, CPA L6300CLB

\* e-mail: jorgelinazh8@gmail.com

En Argentina, en los últimos años, ha habido un crecimiento notable en la producción de la cerveza artesanal, como una opción frente a la cerveza industrial. Esto se debe a que la cerveza artesanal ofrece características únicas, como el uso de ingredientes naturales, recetas personalizadas, procesos de elaboración y filtrados libres de químicos y conservantes, así como aromas y sabores distintivos. También, en este último tiempo, la cerveza sin alcohol se ha convertido en una buena alternativa para consumir ya que tiene un bajo aporte calórico, y además ofrece el mismo sabor que una cerveza tradicional. Alrededor del mundo, esta bebida ha sido objeto de varios estudios, principalmente centrados en determinar y evaluar su composición química <sup>1</sup> ya que conociendo la composición se puede mejorar la calidad, la estabilidad química y microbiológica, y la aceptación sensorial de este producto<sup>2</sup>. Actualmente, existen técnicas espectroscópicas ampliamente reconocidas que han demostrado ser altamente eficaces para lograr una caracterización completa y verificar la autenticidad en este tipo de bebida<sup>3</sup>. Este trabajo presenta una metodología analítica basada en la combinación de rangos espectrales específicos UV-Visible (UV-Vis 280-890 nm) e infrarrojo cercano de onda corta (SW-NIR 890-2500nm) y quimiometría para realizar el control de calidad de los parámetros físico-químicos de mayor relevancia en cervezas rubias y establecer las principales diferencias entre las cervezas bajo estudio. En un total de 33 cervezas rubias se determinaron por métodos estándares 9 parámetros que normalmente se emplean para el control de calidad de estos productos: grado alcohólico, densidad, extracto real y extracto seco primitivo, pH, acidez total, contenido de polifenoles, determinación del color y amargor. Por otra parte, para cada muestra se registraron los espectros, SW-NIR (medición directa) y UV-Vis (dilución). A partir de los datos obtenidos, se realizó la calibración de cada parámetro mediante regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) y cada modelo predictivo se validó mediante validación interna y externa. La capacidad predictiva de cada modelo se evaluó a partir del análisis de los parámetros estadísticos, como los coeficientes de regresión ( $R^2$ ) de la calibración, los errores cuadráticos medios de calibración (RMSEC), de validación cruzada (RMSECV) y de predicción (RMSEP), como también, el error porcentual de predicción (REP). Los mejores resultados se lograron cuando se aplicó la estrategia de fusión de datos combinando diferentes rangos de longitudes de onda. Todos los parámetros analizados mostraron valores de REP por debajo del 10%. Por otra parte, se realizó un estudio exploratorio mediante un análisis de componentes principales (PCA) para establecer las diferencias/similitudes entre las muestras estudiadas. Con base en estos resultados, se construyeron modelos de clasificación que permitieron la diferenciación de las muestras según su origen (industrial o artesanal) y según el contenido de alcohol (con o sin alcohol) con errores menores a 5%.

<sup>1</sup>Medina K, Giannone N, Dellacassa E, Schinca C, Carrau F, Boido E, Food Research International 164 (2023) 112349.

<sup>2</sup>Popescu V, Soceanu A, Dobrinás S, Stanciu, Journal of the Institute of Brewing 119 (2013) 111-115.

<sup>3</sup>Ríos-Reina R, Camiña JM, Callejón RM, Azcarate SM, Trends in Analytical Chemistry 134 (2021) 116121.



DOSMIL | XII CONGRESO ARGENTINO  
**23** | QUÍMICA ANALÍTICA  
San Juan • Argentina

